

ÜBER DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT
VON SILYL-, GERMYL- UND
STANNYL-DERIVATEN DES TETRAZENS

René Meyers

1970

ÜBER DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT
VON SILYL-, GERMYL- UND STANNYL-DERIVATEN DES TETRAZENS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
René Meyers
aus
Luxemburg

1978



1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.78

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die Expeditionen an der Westküste Afrikas wurden von April 1872
bis Ende Mai 1875, in Funktion der administrativen Dienste der Kaiser-
lichen Marine, unter der Leitung von

Seiner Excellenz Hr. v. v. v.

Seiner Excellenz, dem wir unsere besten Wünsche für die Fortdauer und Erfolg
seiner Expeditionen aussprechen können.

Seiner Excellenz, dem wir Ihre Administration und Verwaltung
sowie die wissenschaftliche Arbeit an der Kaiserlichen Marine
mit Interesse verfolgen und die besten Wünsche für die Fortdauer
seiner Expeditionen aussprechen können.

Seine Excellenz, dem wir Ihre Administration und Verwaltung
sowie die wissenschaftliche Arbeit an der Kaiserlichen Marine
mit Interesse verfolgen und die besten Wünsche für die Fortdauer
seiner Expeditionen aussprechen können.

Meinen Eltern

und

meiner Frau

Seiner Excellenz, dem wir Ihre Administration und Verwaltung
sowie die wissenschaftliche Arbeit an der Kaiserlichen Marine
mit Interesse verfolgen und die besten Wünsche für die Fortdauer
seiner Expeditionen aussprechen können.

Die Experimente zu der vorliegenden Arbeit wurden von April 1972 bis Dezember 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Nils Wiberg

durchgeführt, dem an dieser Stelle für die freundliche und erfahrene Förderung herzlich gedankt sei.

Meinen Kollegen danke ich für ihre Kameradschaft und Hilfsbereitschaft. Für zeitweilige Mitarbeit an der gestellten Aufgabe danke ich Fräulein Maria Hirl und den Herren G.Rinner und H.Piesinger.

Allen Angestellten des Instituts, die durch ihre Messungen zum Gelingen der Arbeit beitrugen, möchte ich meinen Dank aussprechen, insbesondere Frau Ziegler für die Aufnahme von unzähligen ^1H -NMR-Spektren, Frau Ewald und Herrn Dr. Bachhuber für die Aufnahme von Massenspektren, Frau Hanatschek für Messungen am IR-Gerät, Herrn Ruman für die Aufnahme von Raman-Spektren und Frau Moser sowie Herrn Schönauer für die Durchführung von Elementaranalysen. Den Herren Ochs, Lenke und Giesa danke ich für die Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.

Besonders bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zeitweilige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung, Aufgabenstellung und Überblick	1
B. Allgemeiner Teil	4
1. Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene	4
1.1. Darstellungsverfahren A: Aufbau silylierter und germylierter Tetrazene	5
1.2. Darstellungsverfahren B: Umwandlung silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene	7
1.3. Versuch zur Stickstoffkettenverlängerung durch Oxidation von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen	11
2. Charakterisierung der dargestellten silylierten, germylierten und stannylierten Tetrazene	11
2.1. Konstitution der dargestellten Tetrazene	16
2.2. Konfiguration der dargestellten Tetrazene	17
2.3. Konformation der dargestellten Tetrazene	20
2.4. Isomerisierungsstabilität der dargestellten Tetrazene (Konformations-, Konstitutions-, Konfigurationswechsel)	22
3. Thermolyse silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene	24
3.1. Thermolyse gleichartig vollsubstituierter silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ (E = Si, Ge, Sn)	26
3.2. Thermolyse verschiedenartig vollsubstituierter, silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_n(\text{Me}_3\text{E}')_{4-n}\text{N}_4$ (E, E' = Si, Ge, Sn)	31
3.3. Thermolyse unvollständig substituierter silylierter und germylierter Tetrazene	38
C. Experimenteller Teil	46
1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	46
1.1. Allgemeine Arbeitsmethoden	46
1.2. Meßmethoden	47
1.3. Analysenmethoden	48

2.	Ausgangs- und Vergleichssubstanzen	48
2.1.	Handelspräparate	48
2.2.	Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt	49
2.3.	Vergleichssubstanzen	50
3.	Beschreibung der Versuche	51
1.	Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen durch SiF_4 -katalysierte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ -Dimerisierung ...	51
2.	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-trifluor- silylhydrazin	52
3.	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-trifluor- silyltetrazen	53
4.	Thermolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in Benzol	54
5.	Kinetik des Zerfalls von Tetrakis(trimethylsilyl)- tetrazen	57
6.	Darstellung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen a) Durch Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)diimin ... b) Durch Hydrolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)- tetrazen mittels Trifluoressigsäure	64 65
7.	Thermolyse von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen in Benzol	66
8.	Kinetik des Zerfalls von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)- tetrazen	67
9.	Darstellung von deuteriertem 1,1,4-Tris(trimethyl- silyl)tetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{ND}(\text{SiMe}_3)$	71
10.	Kinetik des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{ND}(\text{SiMe}_3)$...	72
11.	Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen durch Methanolyse von Tris(trimethylsilyl)tetrazen .	74
12.	Kinetik der thermischen Umlagerung von 1,1-Bis(tri- methylsilyl)tetrazen in 1,4-Bis(trimethylsilyl)- tetrazen	75
13.	Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen a) Reinsubstanz, 40°C	78
	b) Verschieden konzentrierte Lösungen bei RT	81
14.	Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Trimethylamin in Benzol bei RT	84
15.	Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in Benzol bei RT	84

16. Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetamid in Benzol bei RT	85
17. Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen	
a) Durch Isomerisierung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen	86
b) Durch Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen mittels Trifluoressigsäure	87
18. Photolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen	88
19. Teilthermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen ..	88
20. Vollständige Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen in Benzol bei 140°C	89
21. Konzentrationsabhängigkeit der 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen-Thermolyse	91
22. Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Toluol bei 140°C	93
23. Temperaturabhängigkeit des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen-Zerfalls	93
24. Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid	
a) Anwesenheit katalytischer Mengen $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$	94
b) Anwesenheit stöchiometrischer Mengen $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$.	94
25. Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Trimethylsilyl-dimethylamin	96
26. Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetamid	97
27. Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Methanol (1:1) in Pentan	98
28. Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen durch Reaktion von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Trimethylgermyl-Dimethylamin	98
29. Bildung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen durch Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen	99
30. Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Trimethylgermyl-dimethylamin	101
31. Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)tetrazen	102

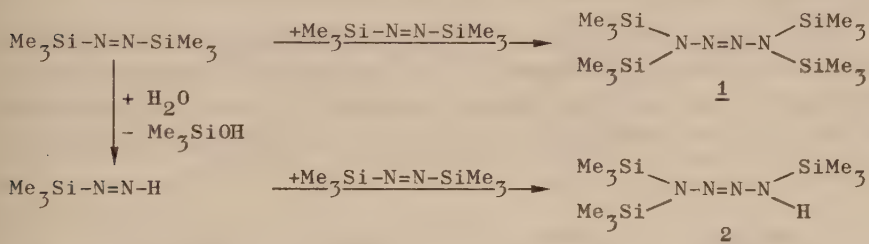
32. Methanolyse des Isomerengemischs 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen-1,4-bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen; Hinweis auf die Bildung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylgermyl)tetrazen	103
33. Thermolyse des Isomerengemischs von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen	104
34. Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)tetrazen	106
35. Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)tetrazen mit Trimethylgermyl-dimethylamin	107
36. Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen	107
37. Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen	109
38. Versuch zur Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen	110
39. Versuch zur Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylstannyl)tetrazen	111
40. Darstellung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen	112
41. Versuche zur Darstellung von 1-(Trimethylsilyl)-1,4,4-tris(trimethylstannyl)tetrazen	113
a) Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen mit Trimethylstannyl-diethylamin	113
b) Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen mit Trimethylstannylchlorid	113
c) Umsetzung von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen mit Trimethylsilylchlorid	113
42. Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen	115
43. Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen	116
44. Thermolyse von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen	119

45. Umsetzung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen mit CuCl_2	121
46. Umsetzung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen mit Benzosulfonylazid	122
47. Darstellung von ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen	122
48. Darstellung von isotoopenmarkiertem Tetrazen	125
49. Darstellung von ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylgermyl)- und Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen ..	126
50. Thermolyse von ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylsilyl)-, Tetrakis(trimethylgermyl)-, Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen sowie unsubstituiertem Tetrazen	127

D.	Anhang: Massenspektren einiger vorstehend dargestellter Tetrazene	135
E.	Zusammenfassung der Ergebnisse	142
F.	Literaturverzeichnis	145

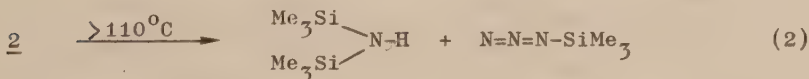
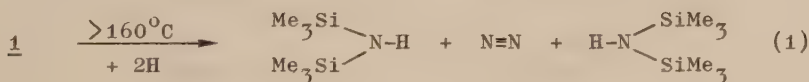
A. Einleitung, Aufgabenstellung und Überblick

Vor einigen Jahren konnten im Arbeitskreis N.Wiberg mit Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (1) und Tris(trimethylsilyl)-tetrazen (2) erstmals substituierte Tetrazene durch bis dahin unbekannte Dimerisierung von trimethylsilylsubstituierten Diimininen dargestellt werden^{1,2)}:



(Zum Unterschied hierzu werden "organisch" substituierte Tetrazene durch Oxidation von 1,1-Diorganylhydrazinen synthetisiert^{3,4)}. Diese Darstellungsmethode versagt jedoch im Falle silylierter Tetrazene.)

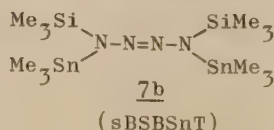
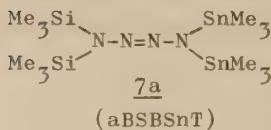
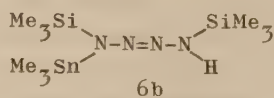
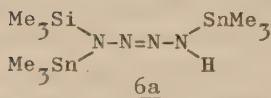
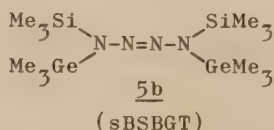
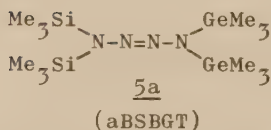
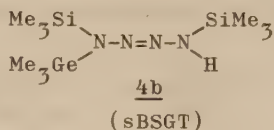
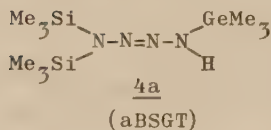
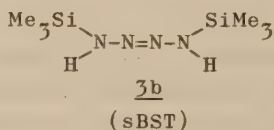
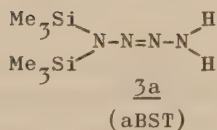
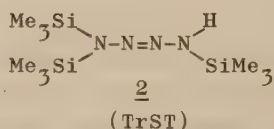
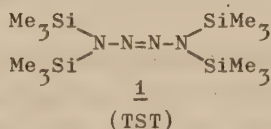
Die Tetrazene 1 und 2 sind erstaunlich thermostabil und zersetzen sich erst ab etwa 160 bzw. 110°C (Zerfallshalbwertszeit > 10 Stdn.) hauptsächlich (> 90%) in Bis(trimethylsilyl)amin und Stickstoff bzw. Trimethylsilylazid:

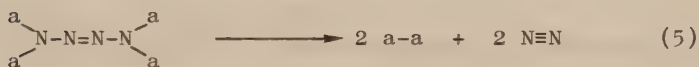
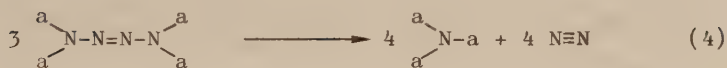
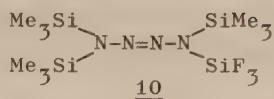
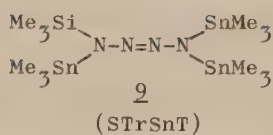
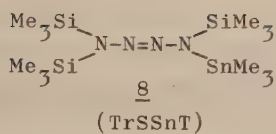


Während mithin das Silyltetrazen 1 offenbar analog den Organyltetrazenen³⁾ unter Herausspaltung von molekularem Stickstoff in zwei, sich durch Wasserstoffabstraktion absättigende Aminradikale zerfällt¹⁾, zersetzt sich das Silyltetrazen 2 auf einem neuartigen Weg "leichter" unter Silylgruppen- und/oder Wasserstoffumlagerung²⁾.

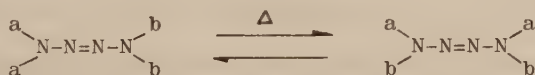
Um eingehendere Kenntnisse über mögliche Thermolyseabläufe zu erhalten, wurde mir die Aufgabe gestellt, nach Wegen zur Darstellung weiterer trimethylsilyl- sowie auch trimethylgermyl- und trimethylstannylgruppen-substituierter Tetrazene zu suchen und den Thermolyseablauf der dargestellten Tetrazene zu untersuchen. Demgemäß gliedert sich die nachfolgende Arbeit in folgende Teile: 1. Darstellung, 2. Charakterisierung, 3. Thermolyse silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene.

Dabei ergab sich aus dem Thermolysestudium der neben 1 und 2 neu synthetisierten Tetrazene 3 - 9 (in Klammern verwendete Abkürzungen), daß neben dem Thermolyseablauf (1) und (2) insbesondere noch die Zerfallswege (3), (4) und (5) beschriftet werden können:





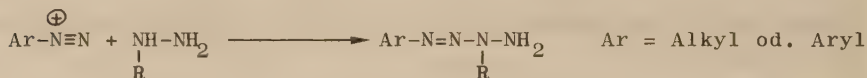
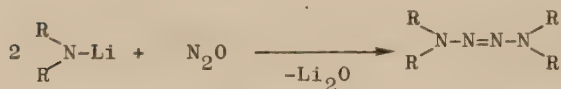
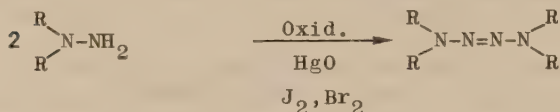
Darüber hinaus beobachtet man innermolekulare Ligandenumlagerungen des Typs:



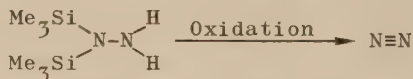
B. Allgemeiner Teil

1. Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene

Mit organischen Resten substituierte Tetrazene werden bisher auf folgenden Wegen synthetisiert^{3,4)}:



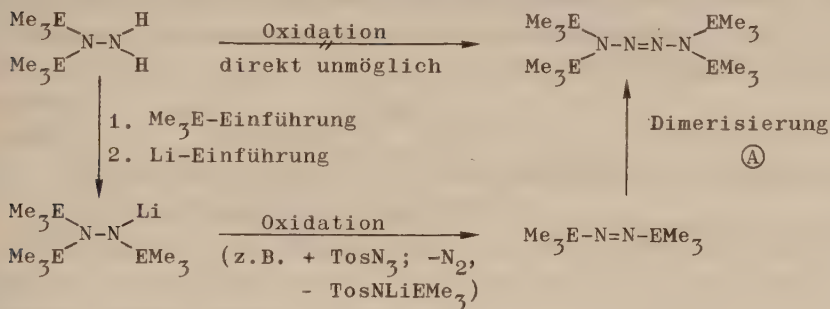
Die Methoden eignen sich nicht zur Synthese von mit anorganischen Silyl-, Germyl- bzw. Stannylgruppen substituierten Tetrazenen. So führt beispielsweise die Oxidation von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-hydrazin gemäß



zu Stickstoff^{5,6)}; Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen als denkbare Oxidationszwischenprodukt ließ sich bisher nicht nachweisen.

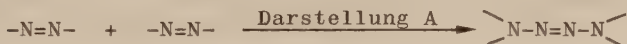
Eine Möglichkeit für den Stickstoffgerüstaufbau silylierter sowie germylierter Tetrazene wurde jedoch in der thermisch erfolgenden Dimerisierung von silylierten und germylierten Diimin aufgefunden. (Darstellungsverfahren A^{1,7)}). Durch Umwandlung (Ligandenaustausch) der hierdurch zugänglich gewordenen Tetrazene (Darstellungsverfahren B) konnten dann weitere Verbindungsbeispiele synthetisiert werden.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß das Verfahren A einschließlich der Darstellung silylierter bzw. germylierter Diimine letztlich auf eine Oxidation silylierter bzw. germylierter Hydrazine auf einem Umwege hinausläuft:



1.1. Darstellungsverfahren A: Aufbau silylierter und germylierter Tetrazene

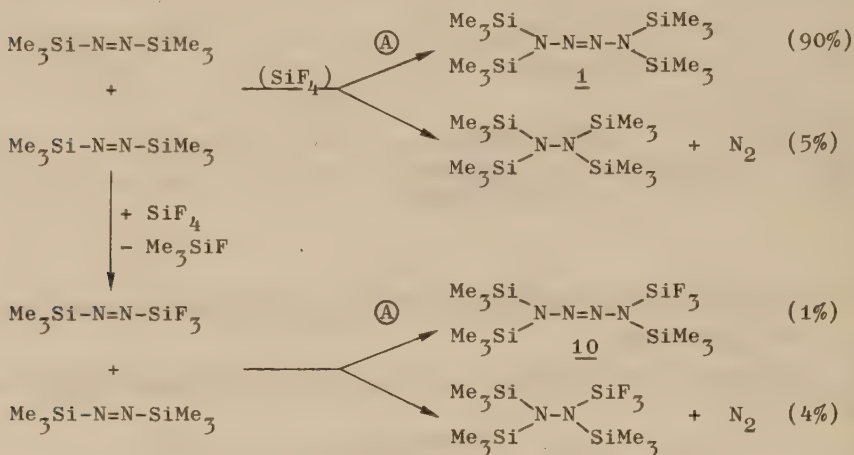
Silylierte sowie germylierte Diimine thermolysieren u.a. gemäß



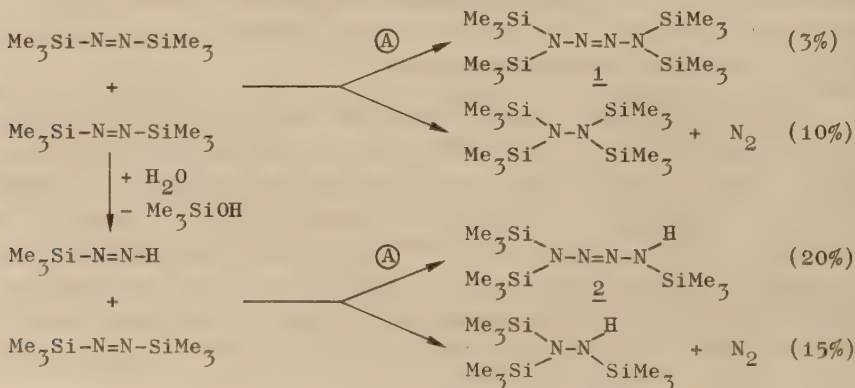
Das Syntheseprinzip funktioniert sowohl bei Verwendung eines bestimmten Diimins als auch eines Gemisches verschiedener Diimine (z.B. $\text{R}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiR}_3$ und $\text{R}_3\text{Ge}-\text{N}=\text{N}-\text{GeR}_3$, stannylierte Diimine sind bisher unbekannt). Die Ausbeuten an silylierten bzw. germylierten Tetrazenen steigen mit der Thermolysetemperatur, betragen aber selbst bei 150°C nur etwa 25% (ab 150°C thermolysieren die gebildeten Tetrazene in zunehmendem Maße)^{1,7)}.

Wie nunmehr im Falle der Dimerisierung von Bis(trimethylsilyl)diimin gefunden wurde, läßt sich die Ausbeute an Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (1) beachtlich steigern, wenn die Dimerisierung in Anwesenheit von LEWIS-Säuren wie MgHal_2 ⁸⁾, Al_2O_3 ⁸⁾, bzw. - bevorzugt - SiF_4 ⁹⁾ durchgeführt wird. So entsteht im Falle der SiF_4 -katalysierten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ -Dimerisation in Ether bei etwa -40°C das Tetrazen 1 in 90%iger Ausbeute (Versuch 1). Daß keine quantitative Ausbeute erzielt wird, hängt damit zusammen, daß Silicium-

tetrafluorid nicht ausschließlich katalytisch wirkt. In einer Nebenreaktion setzt sich SiF_4 mit $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ offenbar zu Me_3SiF und - sich seinerseits mit $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ vereinigendem - $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiF}_3$ um. Darüberhinaus bildet sich Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin, das Hauptprodukt der unkatalysierten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ -Thermolyse, in geringem Umfang, sowie entsprechend Trifluorsilyl-tris(trimethylsilyl)hydrazin:



Ähnlich wie die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$ läßt sich auch die Synthese von Tris(trimethylsilyl)tetrazen (2) verwirklichen (Versuch 6a)²⁾: Man thermolysiert eine 0,1 molare Bis(trimethylsilyl)-diimin-Lösung in Benzol in Anwesenheit von etwas Wasser 1 Std. bei 75°C . Dann bildet sich nach

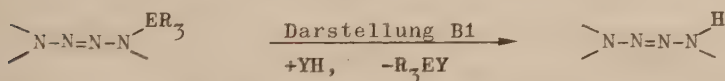


neben den Thermolyseprodukten von Bis(trimethylsilyl)diimin, (Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin, N_2 sowie Tris- und Bis(trimethylsilyl)amin)²⁾ auch thermolabiles Trimethylsilyldiimin, welches mit Bis(trimethylsilyl)diimin zu 2 sowie Tris(trimethylsilyl)hydrazin und Stickstoff abreagiert. Die Umsetzung ist nach 1 Std. Reaktionszeit noch nicht vollständig. Längere Reaktionszeit vermindert aber die Ausbeute des langsam mit Wasser abreagierenden 2.

1.2. Darstellungsverfahren B: Umwandlung silylierter, germylierter und stannierter Tetrazene

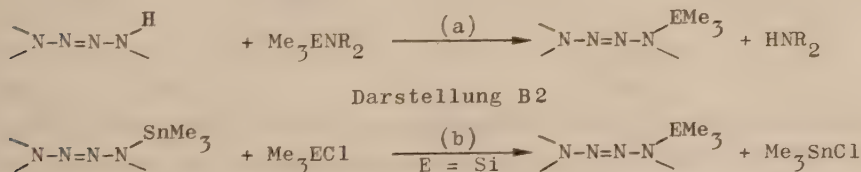
Es wurden im einzelnen 3 Möglichkeiten zur Umwandlung silylierter, germylierter und stannierter Tetrazene aufgefunden (Darstellungsverfahren B1, B2, B3).

- 1) Durch Protolyse mit protonenaktiven Verbindungen lassen sich Silyl- und Germylgruppen silylierter sowie germylierter Tetrazene durch Wasserstoff ersetzen:



Über die im einzelnen durchgeführten Experimente unterrichtet Tabelle 1.

- 2) Eine weitere Möglichkeit zur Umwandlung von Tetrazenen wurde in der Me_3E -ierung silylierter, germylierter bzw. stannierter Tetrazene aufgefunden:



Über die im einzelnen durchgeführten Experimente unterrichtet Tabelle 2.

Tabelle 1: Zur Darstellung von silylierten und germylierten Tetrazenen nach Methode B1

Edukt	Protolysemittel	Produkt je nach Eduktstöchio- metrie	
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{SiMe}_3 \end{array} $ <u>1</u>	CF ₃ COOH	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{SiMe}_3 \end{array} $ <u>2</u>	Vers. 6b
		$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{SiMe}_3 \end{array} $ <u>3b</u>	Vers. 6b, 17
		$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	Lit. 10)
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{SiMe}_3 \end{array} $ <u>2</u>	MeOH	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{H} \end{array} $ <u>3a</u>	Vers. 11
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{GeMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{GeMe}_3 \end{array} $ <u>5a</u>	MeOH	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SiMe}_3 \quad \text{GeMe}_3 \end{array} $ <u>4a</u>	Vers. 32
		<u>3a</u>	
$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Ge} \quad \text{GeMe}_3 \end{array} $ <u>5b</u>	MeOH	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Ge} \quad \text{H} \end{array} $ <u>4b</u>	Vers. 32
		<u>3b</u>	

Leider ist bisher nicht die Darstellung von Trimethylsilyltetrazen etwa durch Protolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen gelungen (Versuch 27).

Tabelle 2: Zur Darstellung von silylierten, germylierten und stannylierten Tetrazenen nach Methode B2a / B2b

Edukt	Me ₃ E-ierungs- mittel	Produkt je nach Stöchiometrie	
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$ <u>3a</u>	Me ₃ GeNMe ₂	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{GeMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$ <u>4a</u>	Vers. 28, 31
		$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{GeMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{GeMe}_3 \end{array}$ <u>5a</u>	Vers. 28
	Me ₃ SnNEt ₂	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SnMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$ <u>6a</u>	Vers. 38
		$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SnMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$ <u>7a</u>	Vers. 36
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ <u>3b</u>	Me ₃ SnNEt ₂	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{H} \end{array}$ <u>6b</u>	Vers. 37
		$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$ <u>7b</u>	Vers. 39
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$ <u>2</u>	Me ₃ SnNEt ₂	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$ <u>8</u>	Vers. 40
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Me ₃ ENMe ₂ (E = Ge, Sn)	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{E} \quad \text{EMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{E} \quad \text{EMe}_3 \end{array}$	Lit. 10, 11)
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{SnMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$	Me ₃ SiCl	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SnMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Sn} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$ <u>9</u>	Vers. 41
		Weitersilylierung bis (Me ₃ Si) ₄ N ₄ möglich ¹²⁾	

Weder Tris- noch die beiden Bis(trimethylsilyl)tetrazenen ließen sich mit Me₃SiNMe₂ silylieren (Versuche 14, 25), wogegen eine Stannylierung mit Me₃SnNEt₂ glatt erfolgte (Versuche 36-40). Eine Ger-

mylierung mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ war im Falle von Tris- und 1,4-Bis-(trimethylsilyl)tetrazen nicht möglich (Versuche 30,35), erfolgte aber im Falle von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (Versuche 28,31).

- 3) Schließlich wurde in dem bei höherer Temperatur erfolgenden inermolekularen Ligandenaustausch ein Verfahren zur Darstellung silylierter und gemylierter Tetrazene gefunden:



Über die durchgeführten Experimente unterrichtet Tabelle 3.

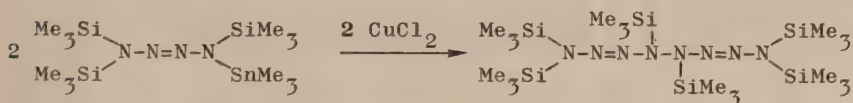
Tabelle 3: Zur Darstellung silylierter und gemylierter Tetrazene nach Methode B3

Edukt	Temperatur $\xrightleftharpoons{\text{(Zeit)}}$	Produkt	Gleichgew.- Ausb.
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$ <u>3a</u>	100°C (1h)	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$ <u>3b</u>	100% Vers.12, 17a
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$ <u>5a</u>	140°C (6h)	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Ge} \end{array}$ <u>5b</u>	75% Vers.29
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$ <u>4a</u>	<140°C	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \\ \text{Me}_3\text{Ge} \end{array}$ <u>4b</u>	100% Vers.34

Im Falle stannylierter Tetrazene wurde bisher kein Ligandenaustauschgleichgewicht beobachtet, da offenbar die irreversible Thermolyse in jedem Fall rascher erfolgte.

1.3. Versuch zur Stickstoffkettenverlängerung durch Oxidation von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)-tetrazen

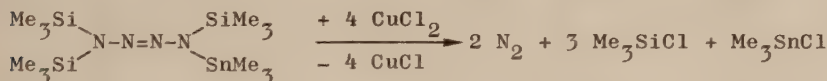
Versuche, eine Stickstoffkettenverlängerung mittels Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{-N=N=N-N-(SiMe}_3\text{)(SnMe}_3\text{)}$ nach dem Schema



zu erreichen, führten nicht zum gewünschten Ergebnis.

Als Reaktionsprodukte wurden Stickstoff, Me_3SiCl , Me_3SnCl sowie CuCl nachgewiesen (Versuch 45). Setzt man dabei äquivalente Mengen Tetrazen und CuCl_2 ein, so verbleibt viel Tetrazen.

Vollständige Umsetzung erhält man bei einem Molverhältnis Tetrazen : $\text{CuCl}_2 = 1 : 4$



2. Charakterisierung der dargestellten silylierten, germylierten und stannylierten Tetrazene

Einige physikalische Eigenschaften silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene sind zusammen mit den Verfahren zur Darstellung in der Tabelle 4 aufgeführt. Für IR- und einige Raman-Spektren vgl. Tabellen 5 und 6.

Tabelle 5: IR- und Raman-Spektren einiger vollständig silylierter, germylierter und stannylierter Tetraazene
 (Si = SiMe₃, Ge = GeMe₃, Sn = SnMe₃)

Zuordnung	Si ₄ N ₄ IR	RA	Si ₂ N ₄ Ge ₂ IR	(Si)	Ge ₄ N ₄ IR	RA	Si ₂ N ₄ Sn ₂ IR	(Sn)	IR	Sn ₄ N ₄ IR	RA	Si ₂ Sn ₄ Si ₂ Sn ₂ IR	(Si)	(Sn)	Si ₂ N ₄ Si ₂ Sn ₂ IR	(Si)
ν _{as} CH ₃	2982 Sch		2980 Sch		3000 Sch		2980 Sch		-			2980 s			2980 Sch	
	2972 m		2950 m		2975 st		2955 m		2983 st			2975 m			2975 m	
ν _S CH ₃	2895 s		2900 m		2910 st		2905 m		2915 st			2900 Sch			2900 s	
ν _{as} NN+ξ _{as} NN ν _N N=N	1640 ss								-			1640 ss			1640 ss	
	-	1443 sst, p	1410 s ?			1418 sst, p	1400 m		1380 sst, p	?		1410 s			1410 s	
δ _{as} CH ₃	1435 ss				1435 ss		1445 s, br		1440 s			1445 s			1440 Sch, br	
	1405 ss				1406 m		1400 s		-			1402 s			1402 s	
δ _S CH ₃	1260 Sch		1260 Sch		1241 st		1260 Sch	1192 s	1196 s			1260 Sch	1192 s		1260 Sch	1192 s
	1250 sst		1250 sst		1256 st		1244 sst	1182 m	1188 m			1244 sst	1182 m		1248 sst	1188 s
	1245 Sch				1228 st				1177 m							
ν _S N-N	-	(1150 ss)	1150 m		-	1147 ss	1150 m		1140 s			1138 s			1145 m	
ν _{as} N-N	1036 sst		1040 sst		1045 sst	-	1035 sst		1040 sst	-		1075 sst			1063 sst	
ν _{as} E.N	-	1050 s	973 st	906 st	-	925 s	972 st	872 st	-	?		908 st	815 m		975 m	934 st
ν _N	953 st	-			994 st	-			805 st	-						
ρ _{as} CH ₃	845 sst		860 Sch		819 sst		840 st	760 m, br	762 sst			840 sst	765 m		840 Sch	750 st
	825 sst		840 sst		-		720 Sch		-			735 Sch	720 ss		840 sst	
			820 sst		758 m		825 Sch		710 Sch						825 Sch	
ρ _S CH ₃	763 st		762 m, br		-				-							
	(737)s															
ν _{as} EC ₃	690 m	685 m	685 s		614 m	615 s	685 m	535 m	542 Sch			685 s	520 m		654 s	535 s
ν _E N	685 m	640 sst	nicht		606 st		630 m	520 Sch	530 sst	533 s		629 m	535 m		627 m	720 s
	649 m	612 st	gemessen		596 st	597 m	600 ss	509 s	520 sst				509 m		610 Sch	501 ss
	626 st				585 st				511 st	512 st						
					576 Sch	576 sst			507 st							
δ ⁺ N ₄	495 m		nicht		421 m		440		370 st			390 Sch	477 m		470 s	
	452 st		gemessen		404 st		420		342 st			380 st	435 s		455 s	
	432 m	385 st			370 s		400		330 Sch			420 Sch			420 Sch	

Tabelle 6: IR- und Raman-Spektren von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen und einigen unvollständig substituierten silylierten und gemylierten Tetrazenen

Zuordnung:	$\text{Si}_2\text{N}_4\text{Si}_2$		$\text{Si}_3\text{N}_4\text{H}$		SiHN_4HSi		$\text{Si}_2\text{N}_4\text{H}_2^*$		$\text{Si}_2\text{N}_4\text{HGe}$	
	IR	RA								
$\nu_{\text{as},s}\text{NH}_{1,2}$	-	-			3435 s ^{a)} 3310 s ^{a)}	3435 s ^{a)} 3400 s 3310 s ^{a)}	3395 s 3260 ss		3406 ss ^{a)} 3300 ss ^{a)}	
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2982 Sch 2952 m		2982 Sch 2952 m		2955 st		2985 Sch 2945 st		2960 st	
$\nu_s\text{CH}_3$	2895 s		2895 s		2896		2895 m		2900 m	
$\nu_s^{\text{NN}+\delta_s\text{NNN}}$ $\nu^{\text{N}=\text{N}}$	1640 ss 1443 sst,p		1640 ss 1468 m		1643 ss 1517 s ^{a)} (RA:1517,1488 ^{a)})		1642 ss 1493 ss		(1455)?	
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1435 ss 1405 ss		1437 s 1402 m		1435 Sch 1400 m		1435 Sch 1405 s		1440 s 1400 s	
$\delta\text{NH}_{1,2}$	-	-	1370 m ^{a)} 1365 Sch ^{a)}		1356 m		1585 s		1350 m ^{a)} 1345 Sch ^{a)}	
$\delta_s\text{CH}_3$	1260 Sch 1260 sst 1245 Sch		1260 Sch 1250 sst		1260 Sch 1250 sst		1260 Sch 1250 sst		1260 Sch 1250 sst	

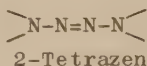
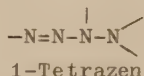
$\nu_{\text{N-N}}$	-	(1150 ss)	1168 m	1150 m	1125 s	1175 m
$\nu_{\text{as N-N}}$	1036 sst	-	1053 sst	1097 sst ^{a)} 1065 Sch ^{a)}	1055 st	1050 sst
$\nu_{\text{as E}_2\text{N}}$	-	1055 s	978 st	-	963 st	977 st
EN	953 st		900 st	908 st	-	905 m
$\nu_{\text{as CH}_3}$	845 sst		860 Sch	870 Sch	870 Sch	
	825 sst		840 sst	842 sst	846 sst	845 sst
			825 Sch		830 Sch	825 Sch
(NH)	-		810 Sch	790 s	-	800 Sch
$\nu_{\text{s CH}_3}$	763 st		760 st		770 Sch	760 m
	(737)s		750 st	755 m	765 m	
$\nu_{\text{as EC}_3}$	690 m	685 m	690 m, br	705 Sch	687 m	686 m
	685 m	640 sst	660 m	695 m		
$\nu_{\text{s E}_2\text{N}}$	649 m	612 st	640 ss		634 m	nicht gem.
$\nu_{\text{s EC}_3}$	626 st		632 Sch	620 st	620 s	
			623 st			
			578 ss			
δN_4	495 m		500 Sch, br	500 Sch, br	530 ss	"
	452 st		463	458 m	460 s	"
	432 m	385 st	400 ss	395 m	405 Sch	

a) Möglicherweise verschiedene Konformere.

*) Durch Thermolysenprodukte verunreinigt (entstehen während der Spektrenaufnahme, Me_3SiN_3 , NH_4N_3 (2115, 2020 cm^{-1}))

2.1 Konstitution der dargestellten Tetrazene

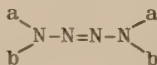
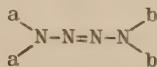
Tetrazene können konstitutionell als 1- bzw. 2-Tetrazene vorliegen:



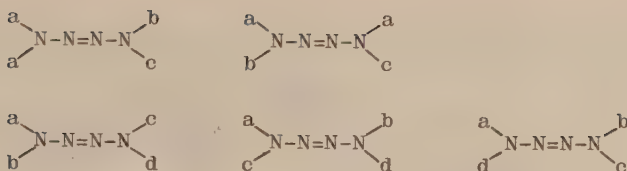
Die von den dargestellten Tetrazenen erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab.4) sprechen für die 2-Tetrazenform. So liefern die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{E})_4\text{N}_4$ (1) z.B. nur ein Protonenresonanzsignal, nicht dagegen drei Signale, wie im Falle der 1-Tetrazenform zu erwarten wäre. Ganz entsprechend ist im Falle der übrigen Tetrazene die Zahl der Banden nur mit der 2-Tetrazenform vereinbar.

Da R_3E -Gruppen ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$) wanderfreudig sind, sich also ein Gleichgewicht $1\text{-Tetrazen} \rightleftharpoons 2\text{-Tetrazen}$ rasch einstellen muß, ist offenbar in jedem Falle die 2-Tetrazenform vor der 1-Tetrazenform thermodynamisch begünstigt. Dieser wohl allgemein gültige Befund läßt sich möglicherweise mit der großen Abstoßung der freien Elektronenpaare der Azogruppe deuten, die insbesondere durch elektronegative Liganden an der Azogruppe vermindert wird. Hiernach wird durch Umlagerung eines 1-Tetrazens (mit R_3E und $\text{N}_2(\text{ER}_3)_3$ als Azoliganden) in ein 2-Tetrazen (mit zwei $(\text{R}_3\text{E})_2\text{N-Li}$ -Liganden) Energie gewonnen.

Unter den 2-Tetrazenen mit zwei verschiedenen Tetrazenliganden führt die Stöchiometrie $\text{a}_2\text{b}_2\text{N}_4$ zu Konstitutionsisomeren:



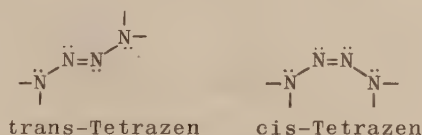
Entsprechend erwartet man im Falle von drei und vier verschiedenen Tetrazenliganden die Konstitutionsisomeren:



Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, werden für die dargestellten Tetrazene der Stöchiometrie $a_2b_2N_4$ und a_2bcN_4 ($a, b, c = Me_3Si, Me_3Ge, Me_3Sn, H$) jeweils die entsprechenden Konstitutionsisomeren gefunden. Ihre Zuordnung folgt aus den Darstellungsverfahren, in einigen Fällen aus den 1H -NMR-Spektren (Signalzahl im Falle von 4, 6, Signallage im Falle von 3 (Methylprotonen von Me_3SiNH -Gruppen erscheinen im Lösungsmittel Benzol bei höherem Feld als Methylprotonen von $(Me_3Si)_2N$ -Gruppen)) und den IR-Spektren (vgl. $\nu_{as} E_2N$, $\nu_{as} EEN$).

2.2 Konfiguration der dargestellten Tetrazene

Für 2-Tetrazene (Entsprechendes gilt für 1-Tetrazene) sind zwei Konfigurationsisomere denkbar:



Die Konfiguration wurde in einem Falle, nämlich für festes Tetraakis(trimethylsilyl)tetrazen 1a durch Röntgenstrukturanalyse geklärt¹⁵⁾ (Fig.1).

Fig.2 zeigt die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares des Atoms N(2) und N(2') im $(Me_3Si)_4N_4$ -Molekül als Kugel um den Ladungsschwerpunkt des Elektronenpaares.

Fig. 1

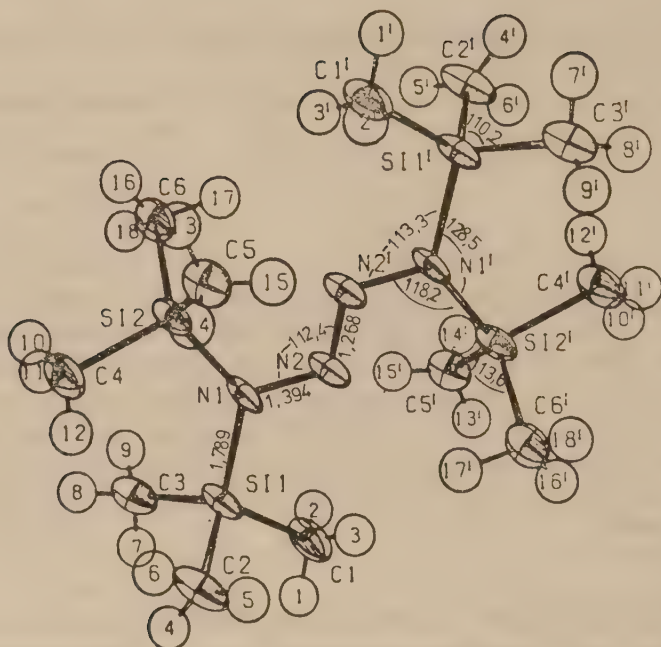
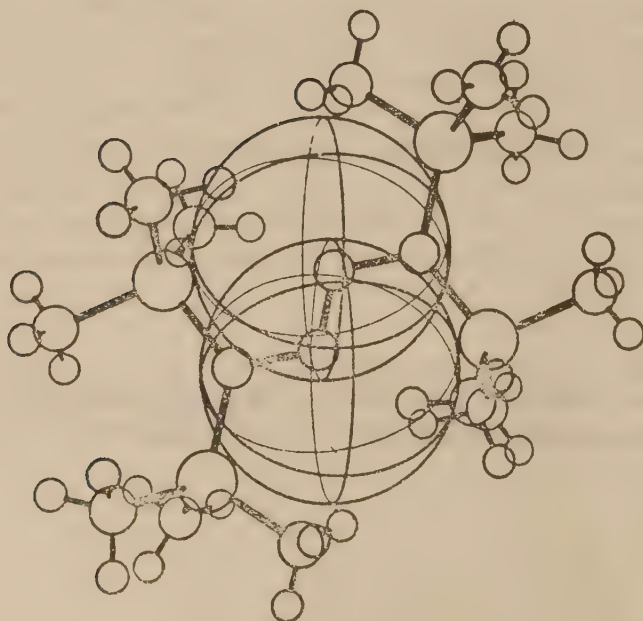


Fig. 2



Bindungsabstände ($\overset{\circ}{\text{\AA}}$) und -winkel ($^{\circ}$) im Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen¹³⁾.

N(1)-N(2)	1,394	N(1)-N(2)-N(2')	112,4
N(2)-N(2')	1,268	C(1)-Si(1)-N(1)	110,0
Si(1)-N(1)	1,789	C(2)-Si(1)-N(1)	112,3
Si(1)-C(1)	1,837	C(3)-Si(1)-N(1)	110,1
Si(1)-C(2)	1,893	C(1)-Si(1)-C(2)	107,3
Si(1)-C(3)	1,853	C(2)-Si(1)-C(3)	110,2
Si(2)-N(1)	1,770	C(3)-Si(1)-C(1)	106,8
Si(2)-C(4)	1,871	Si(1)-N(1)-N(2)	113,3
Si(2)-C(5)	1,862	Si(2)-N(1)-N(2)	118,2
Si(2)-C(6)	1,915	Si(1)-N(1)-Si(2)	128,5
		C(4)-Si(2)-N(1)	106,3
		C(5)-Si(2)-N(1)	112,1
		C(6)-Si(2)-N(1)	111,7
		C(4)-Si(2)-C(5)	105,8
		C(5)-Si(2)-C(6)	113,6
		C(6)-Si(2)-C(4)	106,7

Hiernach liegt die Verbindung in der trans-Konfiguration vor. Dem Molekül kommt die Symmetrie C_{2h} zu. Das Si_4N_4 -Gerüst ist eben gebaut, was auf eine mögliche Delokalisierung von π -Elektronen schließen läßt. (Die N=N-Doppelbindung ist mit 1,268 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ länger als in organischen Azoverbindungen (1,240 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$), die N-N-Einfachbindung ist mit 1,394 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ kürzer als im Hydrazin (1,400 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$), die Si-N-Bindungen sind im Mittel um 0,03 $\overset{\circ}{\text{\AA}}$ kürzer als im Bis(trimethylsilyl)-diimin). Demnach könnte man ein 4π -6-Elektronensystem über die viergliedrige Stickstoffkette formulieren, das durch leere d-Orbitale am Silicium stabilisiert wäre.

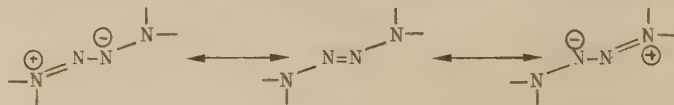
Allerdings ergaben Berechnungen für das Tetrazen (N_4H_4) nur einen unbedeutenden Delokalisierungsanteil der π -Elektronen über die vier Stickstoffatome. Weiterhin resultiert die N(1)-N(2) σ -Bindung aus Überlappung von sp^2 -Hybridorbitalen, was gegenüber σ -Bindungen mit sp^3 -Orbitalen bereits zu einer Bindungsverkürzung führen sollte (hoher s-Anteil).

Wenn sich der elektronische Effekt der Trimethylsilylgruppe auch nicht eindeutig festlegen läßt, so können doch von der Molekülsymmetrie her konjugative Wechselwirkungen der Trimethylsilylgruppe nicht ausgeschlossen werden. Die vermeintliche "Rückbindung" ist jedoch wesentlich geringer als im Tris(trimethylsilyl)-amin und stärker als im Bis(trimethylsilyl)diimin, wo offenbar keine Rückbindung auftritt (Si-N-Bindung ist sehr lang ($1,81 \text{ \AA}$)). Wie aus den intramolekularen Abständen und Winkeln hervorgeht, ist der Winkel Si(2)-N(1)-N(2) größer als Si(1)-N(1)-N(2) und ebenso C(5)-Si(2)-C(6) größer als C(2)-Si(1)-C(3). Diese verschiedenartigen Deformationen an der gleichen Baugruppe haben ihre Ursache in stereochemischen Wechselwirkungen, deren Ursprung das einsame Elektronenpaar am N(2) ist¹³⁾.

Da alle anderen Tetrazene - ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ - synthetisiert werden können und ein Konfigurationswechsel aus kinetischen und insbesondere thermodynamischen Gründen unwahrscheinlich ist (bei Azoverbindungen ist die trans-Form im allgemeinen aus sterischen und elektronischen Gründen von der cis-Form energetisch bevorzugt^{14,15)}), dürften auch alle anderen dargestellten Tetrazene trans-konfiguriert sein. Unterstützt wird diese Annahme insbesondere durch das beobachtete Alternativverbot im Falle der Gerüstschwingungen der vierfach silylierten, germylierten und stannylierten Tetrazene (vgl.Tab.5).

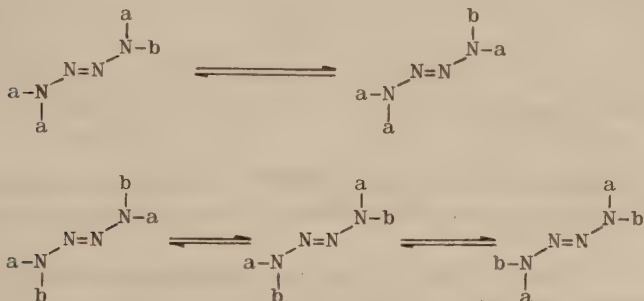
2.3. Konformation der dargestellten Tetrazene

Die Aminogruppen in 2-Tetrazenen können pyramidal oder planar konformiert sein¹³⁾. Die Strukturanalyse spricht im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ für planare Bis(trimethylsilyl)amin-Gruppen. Entsprechendes dürfte allgemein für $(\text{R}_3\text{E})_2\text{N}$ -Gruppen zutreffen, da R_3E -Gruppen ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) über $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungsbeziehung eine Einebnung der Stickstoffvalenzwinkel bewirken. Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen an Tetrazen N_4H_4 ¹⁶⁾ deuten andererseits auf pyramidale Aminogruppen hin. Offensichtlich bringt hier die denkbare Mesomerie noch nicht genügend Energie für eine Einebnung



der Stickstoffatome, Ob im Falle von Tetrazenen des Typs $\text{Me}_3\text{ENH}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$ planare oder pyramidale Me_3ENH -Gruppen vorliegen, ist unbekannt.

Verschiedenartig substituierte 2-Tetrazene (Entsprechendes gilt für 1-Tetrazene) können darüberhinaus Konformere bilden, die durch Rotation der Aminogruppen ineinander übergehen können.



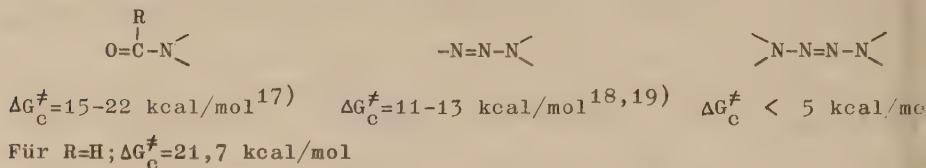
Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß die N_4 -Kette eine gewisse Destabilisierung erfährt, wenn das Azo- π -System und die p-Orbitale der Aminogruppe gekreuzt vorliegen (vgl. hierzu obige Mesomerieformel, sowie organische Säureamide).

Für das Vorliegen von "Rotations-isomeren" ("Rotameren") im Falle von Tetrazenen spricht z.B. das IR-Spektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ (2) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}$ (4a) sowie von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (3b) (vgl. Tab.6), das zwei bzw. drei NH-Valenzschwingungen aufweist. Auch erscheinen im RAMAN-Spektrum letzterer Verbindung zwei $\text{N}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbanden, von denen nur eine im IR-Spektrum zu sehen ist (die andere wäre hiernach dem totalsymmetrischen Rotameren zuzuordnen). Darüberhinaus ist die asymmetrische N-N-Schwingung im Falle von 3b aufgespalten. Die Rotationsbarriere dürfte allerdings nicht sehr hoch sein, da im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur keine Hinweise auf Rotamere zu finden sind.

Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ bis -120°C aufgenommen, zeigen keine Aufspaltung des Signals der Me_3Si -Gruppen. Die Rotation der Aminogruppen ist bis zu dieser Temperatur noch nicht eingeschränkt.

2.4. Isomerisierungsstabilität der dargestellten Tetrazene (Konformations-, Konstitutions-, Konfigurationswechsel)

Die Barrieren für die Rotation einer Aminogruppe nehmen in der Reihe Säureamide, Triazene, Tetrazene ab:



($\text{O}=\text{C} \diagdown$ ist elektronenisoster mit $-\text{N}=\text{N}-$), was in Übereinstimmung mit der Erwartung für eine Abnahme der π -Wechselwirkung spricht.

Während mithin Tetrazene beachtlich konformationsinstabil sind, sind sie offenbar sehr konfigurationsstabil. Bisher konnte zum Unterschied zu den Triazen²⁰⁾ bei Tetrazenen thermisch kein Konfigurationswechsel beobachtet werden.

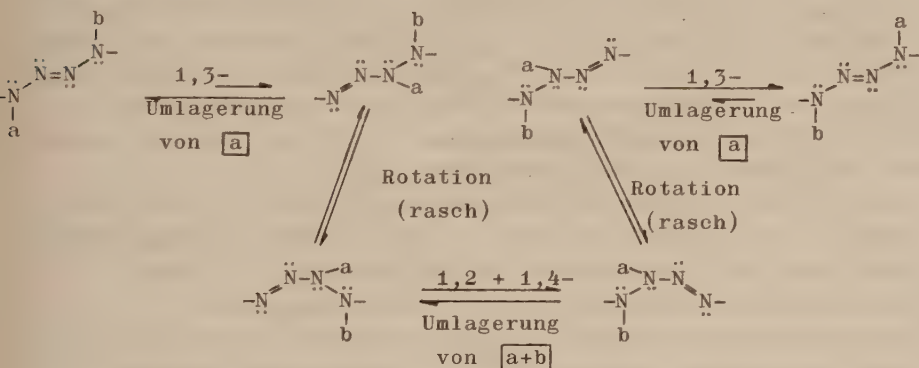
Demgegenüber läßt sich aber ein Konstitutionswechsel der dargestellten Tetrazene erzwingen: Verdünnte 1,1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazenlösungen lagern sich bei gelindem Erwärmen quantitativ in Lösungen zu 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen um (Versuch 12):



Die kinetischen Parameter für den nach 1. Reaktionsordnung ablaufenden Prozeß sind:

$^{\circ}\text{C}:$	70	76	94	$E_a =$	23,26 kcal/mol
$K_1 \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$	12	22	107	$\Delta H^\ddagger =$	22,50 kcal/mol
$\tau_{1/2} \text{ (min)}$	95	52	11	$\Delta S^\ddagger =$	-10,9 cal/mol
				$\Delta G^\ddagger =$	26,50 kcal/mol

Wie für einen innermolekularen Umlagerungsprozeß erwartet, ist die Aktivierungsentropie negativ. Die Umlagerung dürfte unter 1,3-Tetrazenligandenwanderung zunächst zu einem 1-Tetrazen führen (1,4-Wanderungen sind aus sterischen Gründen unmöglich), welches dann - möglicherweise unter dyotroper Umlagerung²¹⁾ - in ein anderes, zu 2-Tetrazen isomerisierendes, 1-Tetrazen übergeht, z.B.:



Unbekannt ist, ob zunächst Wasserstoff oder die Trimethylsilylgruppe wandert. Wie bei Trimethylsilyl-substituierten Cyclopentadienen bekannt ist²²⁾, wandert die Silylgruppe allerdings 10^5 - 10^6 mal schneller als der Wasserstoff (E_a für R_3Si -Wanderung: ≈ 13 kcal/mol, E_a für H-Wanderung: $\approx 26,8$ kcal/mol).

Darüber hinaus ist eine 1,4-Umlagerung von Wasserstoff in Tetrazenen geeigneter Geometrie möglich, wie der Zerfall von $cis-N_4H_4$ in NH_3 und HN_3 bereits bei tiefer Temperatur lehrt. Schließlich ist zu vermuten, daß der elektronegative Wasserstoff lieber an der Azogruppe steht als die elektropositive Silylgruppe. Die primäre 1,3-Umlagerung der Silylgruppe erscheint hiernach wahrscheinlicher (vgl. Thermolyse von Tris(trimethylsilyl)tetrazen).

Ein experimentell sichtbarer Ligandenaustausch findet auch im Falle von $(Me_3Si)_2N=N=N-NH(GeMe_3)$ unter Bildung von $(Me_3Si)-(Me_3Ge)N=N=N-NH(SiMe_3)$ statt (Versuch 34). Ganz entsprechend beobachtet man die Umwandlung von $(Me_3Si)_2N_4(GeMe_3)_2$ zu 75% in

$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ (Versuch 29). Offenbar ist mit-
hin im Falle von Tetrazenen mit wanderfähigen Silyl-, Germyl-
und Wasserstoff-Substituenten ganz allgemein Ligandenumlage-
rung möglich. Im Falle stannylierter Tetrazene wurde bisher
kein Ligandenaustausch sicher beobachtet, da offenbar die irre-
versible Thermolyse in jedem Falle vorher erfolgt.

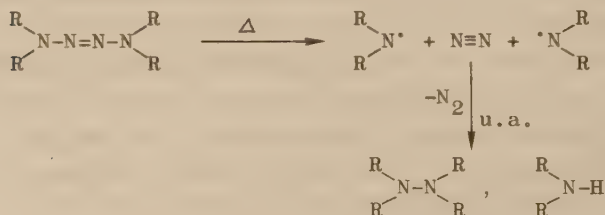
Die Lage des Umlagerungsgleichgewichts hängt naturgemäß von den
Liganden ab. Offenbar bilden sich bevorzugt Tetrazene mit Amino-
gruppen, die mindestens eine Me_3Si -Gruppe tragen. Die Geschwin-
digkeit der Umlagerungsreaktion hängt ersichtlicherweise mit
den sterischen Gegebenheiten zusammen. Sie nimmt nach vorliegen-
den Untersuchungen in der Reihenfolge

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2 > (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{GeMe}_3) > (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{N}-$
 $(\text{GeMe}_3)_2$ ab und dürfte im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ sehr
klein sein (das hypothetische $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ ist demnach
möglicherweise nur bei sehr tiefer Temperatur haltbar).

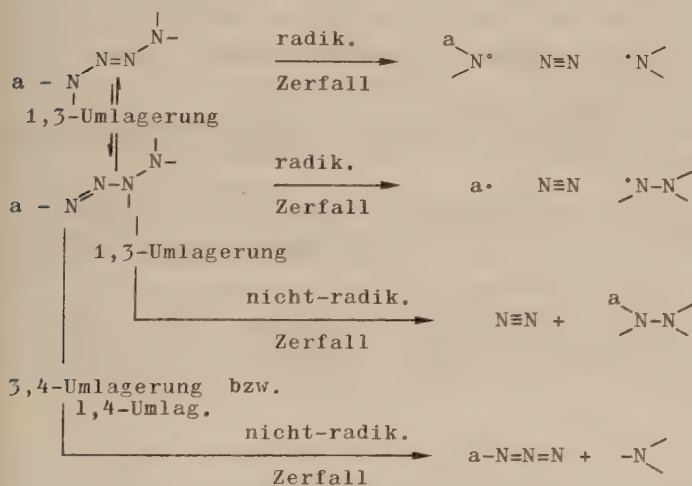
Geschwindigkeitsbestimmend ist möglicherweise - da thermodyna-
misch unfreiwillig ablaufend - die 1,3-Umlagerung. Sie sollte
immer so verlaufen, daß eine ER_3 -Gruppe in Richtung der sterisch
weniger anspruchsvolleren Aminogruppe wandert.

3. Thermolyse silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene

Organische Tetrazene thermolysieren im allgemeinen oberhalb
 100°C unter Herausspaltung von molekularem Stickstoff (Position
2,3) in Aminradikale, die u.a. unter Dimerisierung oder Wasser-
stoffabstraktion abreagieren³⁾:



Wie aus nachfolgend beschriebenen Ergebnissen hervorgeht, müssen zur Erklärung der Thermolyseprodukte im Falle voll- bzw. teil-substituierter silylierter, germylierter sowie stannylierter Tetrazene (einschließlich Tetrazen) zusätzlich andere Thermolysewege diskutiert werden. Die gefundenen Produkte lassen sich insbesondere durch "radikalischen" Zerfall, ausgehend vom 2-Tetrazen oder dem daraus durch 1,3-Gruppenwanderung hervorgehenden 1-Tetrazen, sowie durch "nichtradikalischen" Zerfall, ausgehend vom 2-Tetrazen über eine zweimalige 1,3- oder eine Folge von 1,3- und 3,4-Gruppenverschiebung deuten:



Für die gebildeten Radikale bestehen dann mehrere Möglichkeiten einer Weiterreaktion, z.B. unter Dimerisierung, Wasserstoffabstraktion aus der chemischen Umgebung, Abstraktion eines Tetrazenliganden oder radikalische Substitution am Aminstickstoff des Tetrazens.

3.1. Thermolyse gleichartig vollsubstituierter silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene $(Me_3E)_4N_4$ (E = Si, Ge, Sn)

Die Tetrazene $(Me_3Si)_4N_4$ (Versuch 4), $(Me_3Ge)_4N_4$ ¹¹⁾ und $(Me_3Sn)_4N_4$ ¹¹⁾ thermolysieren in auffallend unterschiedlicher Weise, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

Edukt	Produkte ^{a)}							
	Δ ($\tau_{1/2}=330min$) $_{oC}$	N_2	$(Me_3E)_2NH$	$(Me_3E)_3N$	$(Me_3E)_3N_2H$	$(Me_3E)_4N_2$	Me_3EN_3	$(Me_3E)_2$
$(Me_3Si)_4N_4$	171	+++	+++	+	(+)	+	+	-
$(Me_3Ge)_4N_4$	160	+++	+	+	(+)	+++	-	+
$(Me_3Sn)_4N_4$	131	+++	-	++ ^{b)}	-	-	-	++ ^{b)}

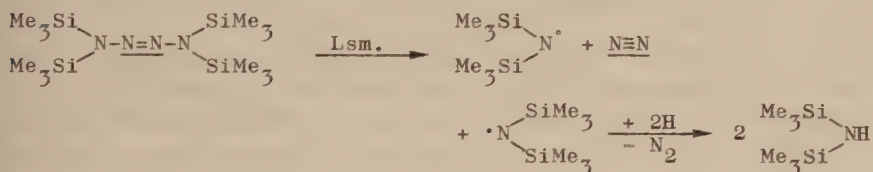
a) + (Ausbeute < 10%); +++ (Ausbeute > 60%)

b) Ausbeuten sind konzentrationsabhängig. Besonders bei niedrigen Thermolysetemperaturen bildet sich noch Me_4Sn und Sn .

Die Thermolyse erfolgt in jedem Falle streng nach 1. Reaktionsordnung. Geschwindigkeiten und Aktivierungsparameter betragen^{23, 24, 11)}:

	Me_4N_4	$(Me_3Si)_4N_4$	$(Me_3Ge)_4N_4$	$(Me_3Sn)_4N_4$
$k(sec^{-1})$ (150°C)	$7,943 \cdot 10^{-5}$	$0,36 \cdot 10^{-5}$	$1,247 \cdot 10^{-5}$	$22,05 \cdot 10^{-5}$
$\tau_{1/2} (min)$ (150°C)	145	3194	926	52,5
E_a (kcal/mol)	36,1	44,5	39,3	30,9
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	35,3	43,6	38,5	30,0
$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol)	5,5	18,7	9,3	-4,9
$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	32,9	35,3	34,5	32,1

Im Falle des Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazens (Versuch 4), entsteht Bis(trimethylsilyl)amin in 95%iger Ausbeute offenbar auf radikalischem Wege gemäß:

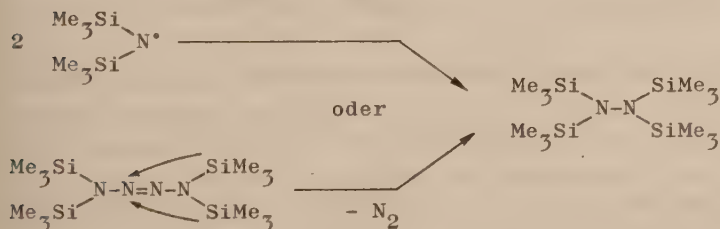


Dieser Mechanismus wurde durch ^{15}N -Markierung gesichert (Versuche 47, 50). Die Aktivierungsenergie des Zerfalls ist höher als die Aktivierungsenergie der Tetramethyltetrazen-Thermolyse.

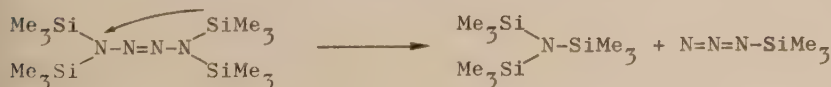
Offenbar sind $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^\bullet$ -Radikale instabiler als $\text{Me}_2\text{N}^\bullet$ -Radikale. Die benötigten Wasserstoffatome entstammen, wenn die Thermolyse in Benzol durchgeführt wird, dem Lösungsmittel, wie u.a. die Bildung von Diphenyl anzeigt.

Offenbar greifen die Bis(trimethylsilyl)amin-Radikale aber untergeordnet auch direkt Benzol an (vgl. Versuch 4).

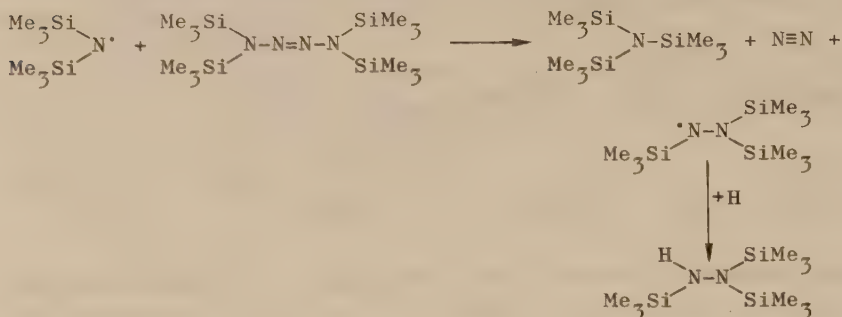
Das in etwa 2%iger Ausbeute entstehende Tetrakis(trimethylsilyl)-hydrazin könnte sich durch Dimerisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^\bullet$ -Radikalen oder durch innermolekulare Silylgruppenwanderung bilden:



Die Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen sprechen nicht gegen die 2. Reaktionsmöglichkeit (im Falle von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ läuft sie mit hoher Ausbeute ab). Durch innermolekulare Umlagerung könnten sich auch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und Me_3SiN_3 bilden (Ausbeute etwa 3%):



Allerdings ist nicht auszuschließen, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ auf folgendem Wege entsteht:



Für die dann zu fordernde gleichzeitige Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ konnten jedoch bisher massenspektroskopisch keine Anhaltspunkte gefunden werden.

Tetrakis(trimethylgermyl)tetrazen zersetzt sich in fast 80%iger Ausbeute gemäß

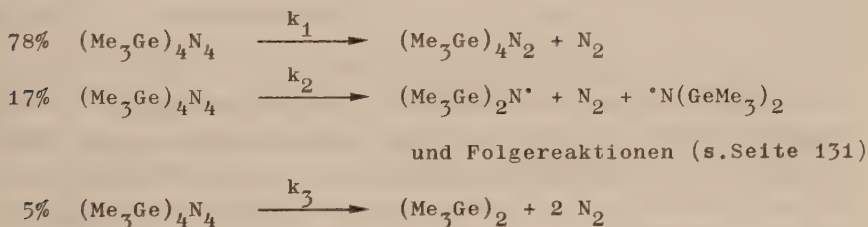


in Tetrakis(trimethylgermyl)hydrazin und Stickstoff (vgl. hierzu Doktorarbeit H. Bayer). Die Reaktion erfolgt nach Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Tetrazen (Versuche 49, 50) unter innermolekularer Germylgruppenumlagerung (zweimalige 1,3-Verschiebung einer Me_3Ge -Gruppe). Darüberhinaus beobachtet man untergeordnet (4%ige Ausbeute) die Bildung von N_2 und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$ in Analogie zur Hauptzersetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (s. oben und Versuch 50). Ein der Bildung von $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}$ äquivalenter Anteil an Me_3GeN_3 wird nicht aufgefunden, so daß $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}$ (6%ige Ausbeute) möglicherweise zusammen mit $(\text{Me}_3\text{Ge})_3\text{N}_2\text{H}$ als Folge der Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}^\bullet$ und $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ entsteht (vgl. oben). Zur Bildung von $\text{Me}_3\text{Ge}-\text{GeMe}_3$ (5%ige Ausbeute) siehe folgenden Abschnitt.

Der radikalische Zerfall des Tetrazengerüsts nach



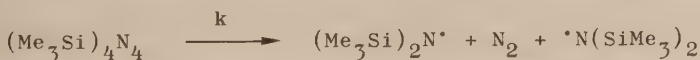
sollte bei $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ und $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ nur wenig vom Substituenten beeinflusst sein und etwa die gleichen Geschwindigkeitskonstanten aufweisen. Berechnet man die Geschwindigkeitskonstanten für die Parallelzerfallsreaktionen²³⁾ von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ (siehe Seite 130),



$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{17}{78} = a \quad ; \quad \frac{k_3}{k_1} = \frac{5}{78} = b \quad ; \quad k_1 + k_2 + k_3 = K$$

so erhält man für $k_2^{170^\circ} = 1,7153 \cdot 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$.

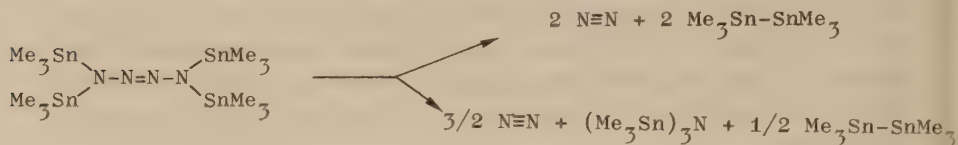
Für den zu 95% ablaufenden Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ nach



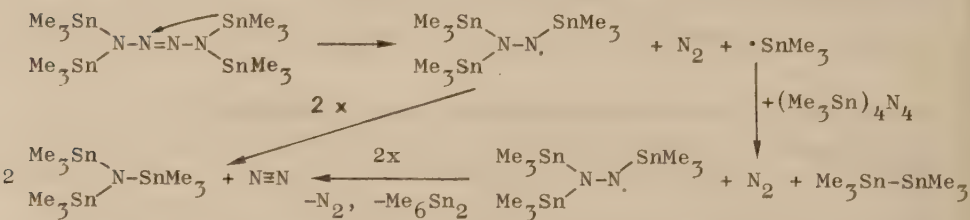
wurde $k^{170^\circ} = 3,40 \cdot 10^{-5} (\text{sec}^{-1})$ berechnet.

Beide Geschwindigkeitskonstanten liegen in der gleichen Größenordnung, was für die Gültigkeit vorhergehender Annahme spricht.

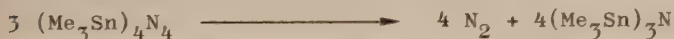
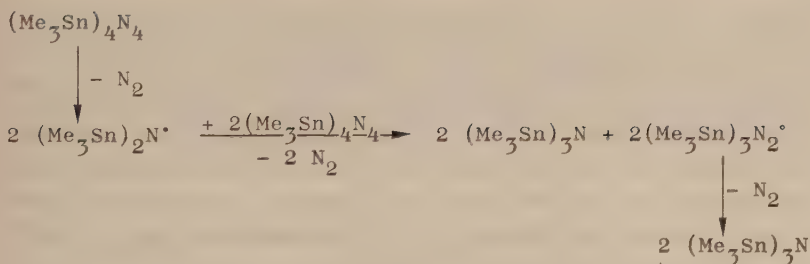
Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen zersetzt sich bei Temperaturen oberhalb 160°C formal nach folgenden Summengleichungen (vgl. hierzu Doktorarbeit von H. Bayer):



(bei niedrigeren Thermolysetemperaturen beobachtet man zusätzlich Bildung von Me_4Sn und Sn). Nach Untersuchungen mit ^{15}N -markiertem Tetrazen (Versuche 49, 50) bildet sich bevorzugt "End"-Stickstoff, was im Falle der zu N_2 und $(\text{Me}_3\text{Sn})_2$ führenden Thermolyse einleuchtet und auf einen komplexen Ablauf der zu N_2 und $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{N}$ führenden Zersetzung weist. Denkbar wäre bei Berücksichtigung der besonders schwachen N-Sn-Bindung (BE: Si-N: 75 kcal/mol; Ge-N: 55 kcal/mol; Sn-N: 41 kcal/mol)²⁵⁾:



Es sind indes auch andere Mechanismen denkbar, die jedoch in vielen Fällen nicht mit den Befunden der Thermolyse ^{15}N -markierten Tetrazens (Versuch 50) in Einklang stehen. So ist z.B. folgender Ablauf auszuschließen:



3.2. Thermolyse verschiedenartig vollsubstituierter silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene $(\text{Me}_3\text{E})_n(\text{Me}_3\text{E}')_{4-n}\text{N}_4$ - $(\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$

Die im Falle der Tetrazene $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{N}_4$ (Versuch 33), $(\text{Me}_3\text{Si})_3(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4$ (Versuch 44), $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}_4$ (Versuche 42, 43) beobachteten Thermolyseprodukte neben molekularem Stickstoff sind folgender Zusammenstellung zu entnehmen:

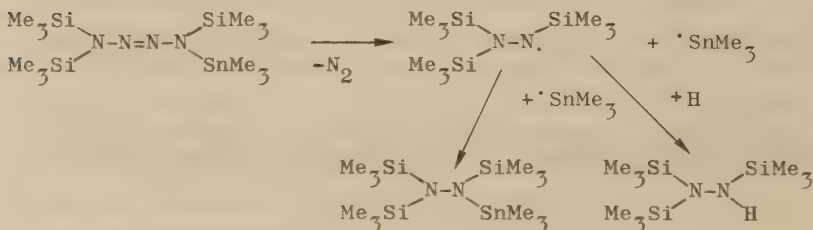
Produkte ^{a)} Edukt	Amine						Azide	Hydrazine	
	$(\text{Me}_3\text{Si})_n(\text{Me}_3\text{E})_{2-n}\text{NH}$			$(\text{Me}_3\text{Si})_n(\text{Me}_3\text{E})_{3-n}\text{N}$					
	n = 2	1		n = 3	2	1			
$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{N}_4 \diagdown \text{Ge} \\ \text{Si} \diagdown \text{N}_4 \diagup \text{Ge} \\ \text{Si} \parallel \text{N}_4 \\ \text{Ge} \diagup \text{N}_4 \diagdown \text{Ge} \end{array}$ (ab 150°C)		+	+ ^{b)}		-	-	-	Me_3GeN_3	$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{NN} \diagdown \text{Ge} \\ \text{Si} \diagdown \text{NN} \diagup \text{Ge} \\ \text{Si} \parallel \text{NN} \\ \text{Ge} \diagup \text{NN} \diagdown \text{Ge} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{N}_4 \diagdown \text{Si} \\ \text{Si} \diagdown \text{N}_4 \diagup \text{Sn} \end{array}$ (ab 150°C)		+	+		+	+	+	Me_3SiN_3	$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{NN} \diagdown \text{Si} \\ \text{Si} \diagdown \text{NN} \diagup \text{Sn} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{N}_4 \diagdown \text{Sn} \\ \text{Si} \diagdown \text{N}_4 \diagup \text{Sn} \end{array}$ (ab 120°C)		+	-		-	+	+	Me_3SiN_3	$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{NN} \diagdown \text{Si} \\ \text{Sn} \diagdown \text{NN} \diagup \text{Sn} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{N}_4 \diagdown \text{Si} \\ \text{Sn} \diagdown \text{N}_4 \diagup \text{Sn} \end{array}$ (ab 140°C)		+	+		-	+	+	$\text{HN}_3(?)$	$\begin{array}{c} \text{Si} \diagup \text{NN} \diagdown \text{Si} \\ \text{Sn} \diagdown \text{NN} \diagup \text{Sn} \end{array}$

a) Hauptprodukte eingerahmt; b) Dazu $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{NH}$; c) Dazu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$

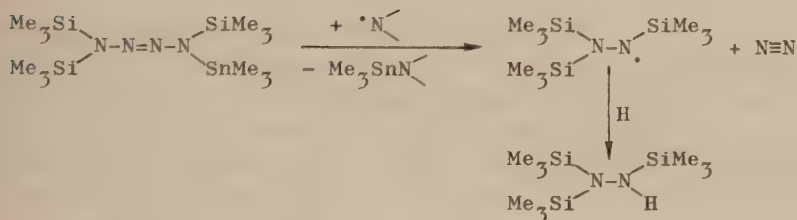
Ersichtlicherweise findet in jedem untersuchten Fall radikalische Spaltung der 2-Tetrazene statt, wie am Auftreten von zweifach substituiertem Ammoniak erkenntlich ist. Darüber hinaus laufen offenbar nichtradikalische Zerfälle in Amin und Azid sowie in Stickstoff und Hydrazin ab. Da die Ausbeute an dreifach substituierten Aminen größer ist als die Menge an Azid, bilden sich erstere offenbar noch auf anderem Wege (Reaktion von Aminradikalen mit Tetrazen ?). Im einzelnen wurde folgendes gefunden:

Der Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen geht bei etwa 140°C eine Umlagerung voraus, die zu einem Gleichgewichtsgemisch von 1,1- und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-bis(trimethylgermyl)tetrazen im Molverhältnis 1:3 führt (Versuch 29). Ab 150°C thermolysiert dieses Gemisch in fast 90%iger Ausbeute zu Stickstoff und Bis(trimethylsilyl)-bis(trimethylgermyl)hydrazinen wohl auf nicht-radikalischem Wege analog $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ (Versuch 33). Dabei erscheinen die Hydrazine mit einer den Tetrazenen entsprechenden Konstitution in etwa gleichem Mengenverhältnis wie besagte Tetrazene. Untergeordnet bilden sich auch Amine auf radikalischem Wege (3%ige Ausbeute), wobei die Spaltung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ bevorzugt scheint. Für das ebenfalls aufgefundene Trimethylgermylazid (5%ige Ausbeute) konnte zugehöriges $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{GeMe}_3)$ bisher nicht eindeutig nachgewiesen werden.

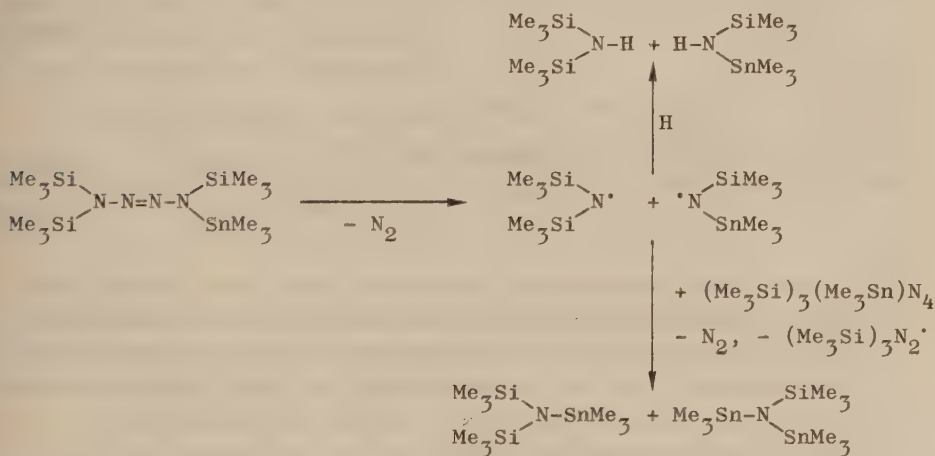
Recht vielseitig zersetzt sich 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-trimethylstannyl-tetrazen (Versuch 44). Hauptreaktionsprodukte sind in Benzol als Thermolysemedium die Hydrazine $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SnMe}_3$ sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$ (30 und 21%ige Ausbeute). Beide Verbindungen könnten auf radikalischem Wege gemäß



entstehen. Allerdings entstehen keine "sichtbaren" Folgeprodukte des Trimethylstannylradikals (z.B. $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{SnMe}_3$). Das Tris(trimethylsilyl)-trimethylstannylhydrazin könnte auch durch nicht-radikalischen Zerfall des Ausgangstetrazens analog $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$, das Tris(trimethylsilyl)hydrazin durch Radikalreaktion etwa gemäß



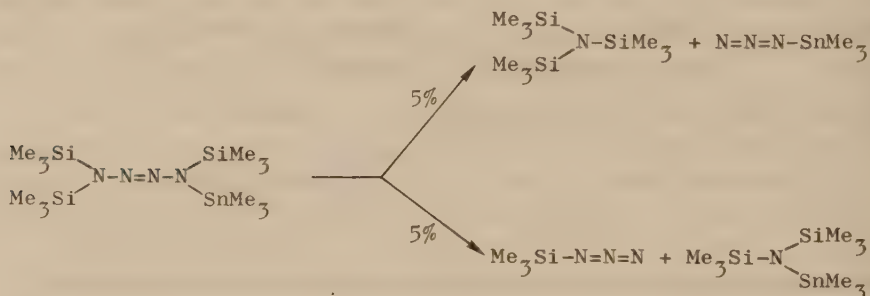
entstehen. Die für die wiedergegebene Reaktion benötigten Aminradikale bilden sich, wie die große Menge an zweifach substituiertem Amin lehrt, in großer Ausbeute:



Erwartungsgemäß ist die Ausbeute an $(\text{Me}_3\text{Si})_n(\text{Me}_3\text{Sn})_{2-n}\text{NH}$ in dem besseren Wasserstoffdonor Pentan größer (insgesamt 44 mmol/100 mmol Tetrazen) als im schlechteren Wasserstoffdonor Benzol (insgesamt 38 mmol/100 mmol Tetrazen). Leider lassen sich die Verhältnisse nicht in einfacher Weise aus den Produktgemischen der Amine able-

sen, da offenbar Umstannylierungen wie $4 (\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{NH} \longrightarrow 2 (\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH} + \text{NH}_3$ stattfinden (s. Vergleichs-substanzen).

Untergeordnet finden auch noch "nicht-radikalische" Zerfälle in Amin und Azid statt:



wobei Me_3SnN_3 nicht aufgefunden wird (Reaktion mit NH_3 ?).

Insgesamt ergibt sich damit etwa folgendes Bild:

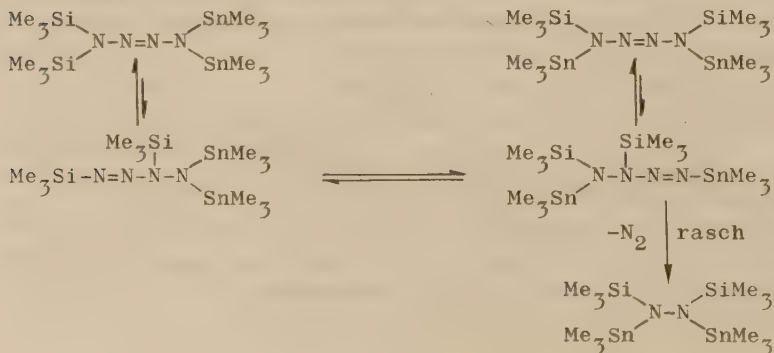
		Lsm.	
		Pentan	Bf
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SnMe}_3 \end{array}$	Aminradikale + Stickstoff (Indirekt: Hydrazylradikale)	73%	59%
	Hydrazin + Stickstoff	17%	31%
	Amin + Azid	10%	10%

D.h., die nicht radikalische Thermolyse nimmt beim Übergang von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SnMe}_3$ insbesondere in Benzol beachtlich zu (von 5% $\longrightarrow$ 41%), was wohl in der Abnahme der sterischen Hinderung begründet ist. Da die Thermolyse insgesamt leichter erfolgt als im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$, dürfte die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}^\bullet$ -Radikalen energetisch vor der Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^\bullet$ -Radikalen begünstigt sein.

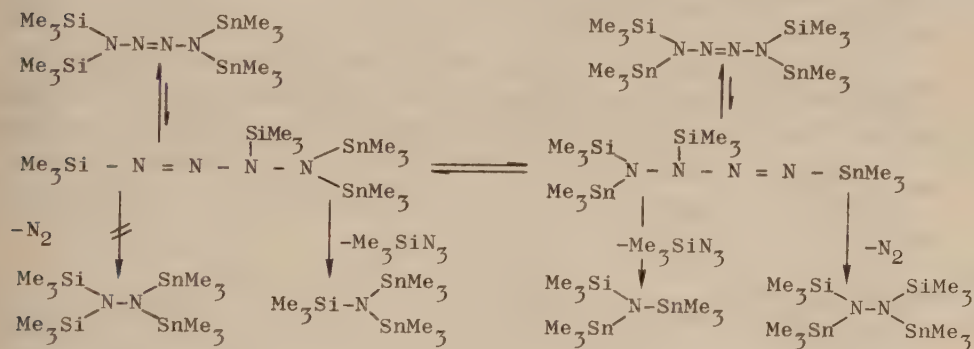
1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen zersetzt sich in ähnlicher Weise wie das besprochene Stannyltetrazen (Versuch 43):

In beiden Reaktionsfällen kann ersichtlicherweise aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2$ nur dann Trimethylsilylazid entstehen, wenn die Silylgruppe wandert (Bildung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$). Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß sich bevorzugt Azoverbindungen mit elektronegativen Liganden bilden. D.h., im Falle der stannylierten Tetrazene wird, wenn man von Tetrastannyltetrazen absieht, die Gruppenwanderungen bevorzugt so erfolgen, daß ein 1-Tetrazen mit der Gruppierung $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-$ entsteht. Hiernach würde $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SnMe}_3$ nur in $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2(\text{SnMe}_3)$, nicht dagegen in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2-\text{N}=\text{N}-\text{SnMe}_3$ übergehen. Keine Aussagen lassen sich bisher darüber machen, ob 1-Tetrazene unter 3,4- oder 1,4-Umlagerung in Amin und Azid übergehen. Wahrscheinlich sind beide Wege möglich. So kann beispielsweise im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SnMe}_3$ die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und Me_3SnN_3 nur auf dem Wege einer der 1,3- Me_3Sn -Umlagerung nachgelagerten 1,4- Me_3Si -Umlagerung erfolgen. Die gemäß $\text{Me}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NMe}(\text{SnMe}_3) \longrightarrow \text{Me}_2\text{NSnMe}_3 + \text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{Me}$ ablaufende Trimethylstannyl-trimethyltetrazenthermolyse²⁶⁾ kann andererseits nur mit 1,3- und 3,4-Stannylgruppenwanderung erklärt werden.

Die Bildung von 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-bis(trimethylstannyl)-statt 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(trimethylstannyl)-hydrazin muß mit einer vorgelagerten Isomerisierung des eingesetzten Tetrazens in das betreffende Hydrazin zerfallende (s. oben) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen erklärt werden:



Es erhebt sich in diesem Zusammenhang die Frage nach dem Grund für die thermolytische Zersetzung von Tetrazenen zum Teil in Hydrazin und Stickstoff, zum Teil in Aminen und Azide. Warum zersetzt sich $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ unter Hydrazin- und nicht unter Azid-Bildung, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ demgegenüber unter Azidbildung und nicht unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^--(\text{SnMe}_3)_2$? Wesentlich erscheinen sterische Gründe: Hydrazine (Azide) bilden sich offenbar gern aus ihren Vorprodukten, den 1-Tetrazenen, wenn das Stickstoffatom 3 (4) der 1-Tetrazenkette $-\text{N}=\text{N}-\text{N}-\text{N}-$ einen sterisch weniger anspruchsvollen Liganden trägt.



3.3. Thermolyse unvollständig substituierter silylierter und germyllierter Tetrazen

Die bei der Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ (Versuch 7), $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}$ (Versuch 34), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ (Versuche 13, 20) neben Stickstoff entstehenden Produkte sind nachfolgend zusammengestellt.

Edukt	Δ ab	$\frac{(\text{Me}_3\text{Si})_n\text{NH}_{3-n}}{n = 2 \quad 1}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	$\frac{\text{Me}_3\text{EN}_3}{\text{E} = \text{Si, Ge}}$
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}_4 \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$	120°	$\boxed{+} \quad (+)$	+	-	$\boxed{+}$
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}_4 \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Ge} \quad \text{H} \end{array}$	100°	$\boxed{+^a} \quad (?)$	$(?)$	-	$\boxed{+}$
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}_4 \\ / \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{H} \end{array}$	RT ^{b)}	+ +	- ^{c)}	-	+
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}_4 \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	120°	$\boxed{+} \quad (?)$	-	$\boxed{+}$	+ -

a) Dazu $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{NH}$

b) Wohl Eigenkatalyse

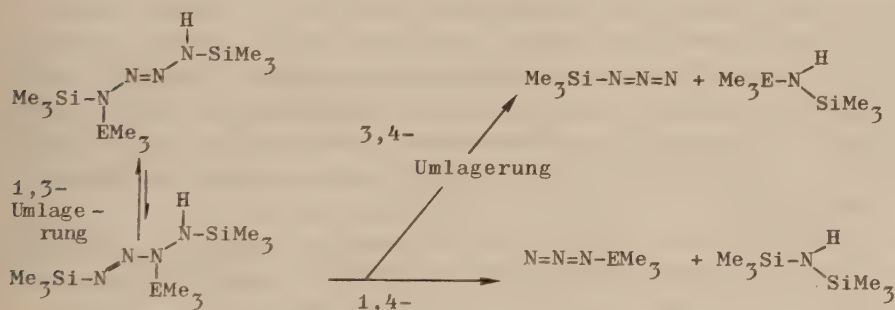
c) Es entsteht jedoch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ sowie $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$, die bei höherer Temperatur ihrerseits thermolysieren (vgl.unten).

Ersichtlicherweise spielt die Bildung von Amin und Azid eine große Rolle. Die Verhältnisse sind aber deshalb etwas undurchsichtig, weil offenbar Eigenkatalyse (Basenkatalyse) insbesondere bei den wasserstoffreicheren Verbindungen eine Rolle spielt. Im einzelnen wurde folgendes gefunden: Die dreifach substituierten Verbindungen Tris(trimethylsilyl)-tetrazen (Versuch 7) und Bis(trimethylsilyl)-trimethylgermyl-tetrazen (Versuch 34) zersetzen sich nicht radikalisch fast ausschließlich (über 80%ige bzw. fast 100%ige Ausbeute) in Amine und Azide. Hydrazin und Stickstoff entsteht praktisch nicht (<2%ige Ausbeute) in Übereinstimmung mit dem weiter oben Gesagten (kleine sterische Hinderung der $\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ -Gruppe).

Im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ wurde 1. Reaktionsordnung für den Zerfall gefunden. Geschwindigkeit, Halbwertszeiten und Aktivierungsparameter ergaben sich wie folgt:

	$k \times 10^5$ (sec^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	
120°	3,1	373	$E_a = 33,4 \text{ kcal/mol}$
130°	9,1	127	$\Delta H^\ddagger = 32,6 \text{ kcal/mol}$
140°	26,0	44	$\Delta S^\ddagger = 3,3 \text{ cal/mol}$
150°	64,1	18	$\Delta G^\ddagger = 31,2 \text{ kcal/mol}$

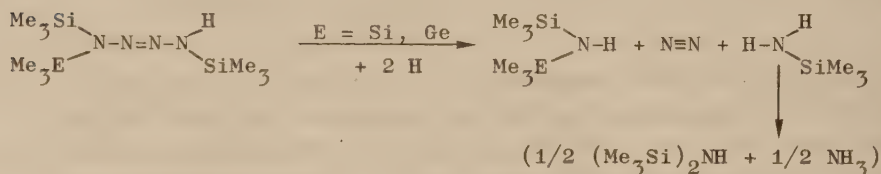
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ ist mithin beachtlich "instabiler" als $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$. An der Umlagerungsreaktion ist der Wasserstoff nicht beteiligt, wie daraus hervorgeht, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{D}$ gleich schnell thermolysieren (Versuche 9, 10). Folgender Thermolyseablauf bietet sich an ($E = \text{Si}$):



Möglicherweise werden beide Zerfallswege beschritten, da im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}$ ($E = \text{Ge}$ im Schema) sowohl Me_3SiN_3 als auch Me_3GeN_3 entstehen (25%ige bzw. 75%ige Ausbeute). Das Ergebnis wäre aber auch damit zu erklären, daß sowohl 1,3- Me_3Si - als auch 1,3- Me_3Ge -Gruppenumlagerung stattfindet mit nachfolgender abschließlicher 3,4- bzw. 1,4-Umlagerung. An dieser Stelle sei noch vermerkt, daß die Zersetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ in Me_3SiN_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ offensichtlich durch Basen beschleunigt werden kann (Versuche 13, 35). Als Base kann beispielsweise $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ (Versuch 35) eingesetzt werden, $(\text{Me}_3\text{SnNet}_2$ wirkt als Stannylierungs-

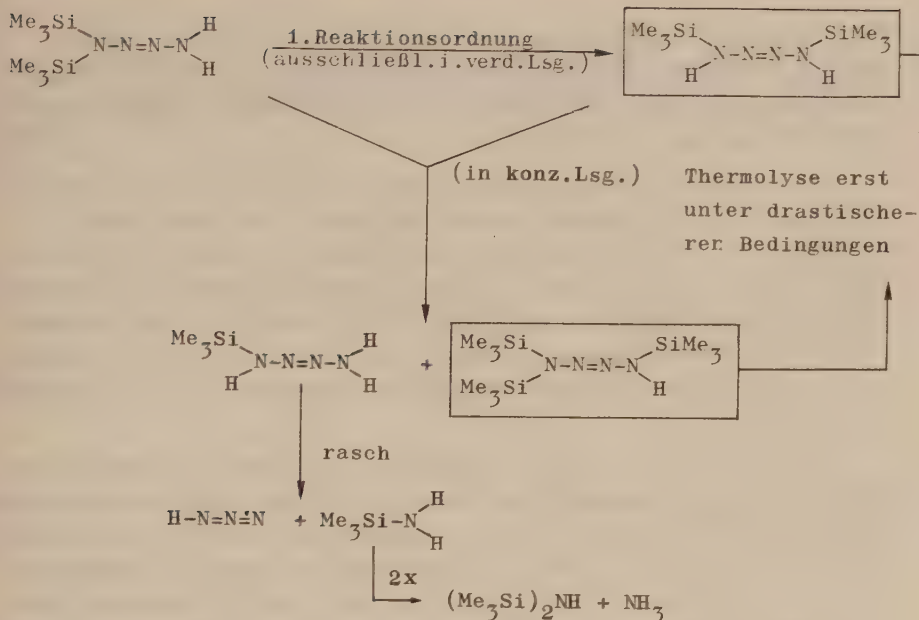
mittel (Versuch 40)). So führt die Thermolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ in Anwesenheit von $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ in rascher Reaktion zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiN_3 . Da Me_3SiN_3 durch $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ in Me_3GeN_3 verwandelt wird, muß der Katalysator in stöchiometrischer Menge eingesetzt werden.

Untergeordnet vermögen sich die trisubstituierten Tetrazenen offenbar auch radikalisch zu spalten, wie die Bildung kleiner Mengen Stickstoff anzeigt ($(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$: 17% N_2 ; $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}$: 5% N_2):

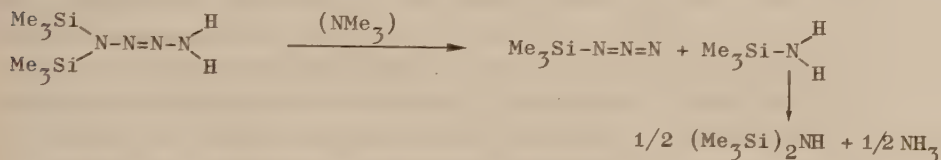


Die 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen-Thermolyse ist recht verwickelt. Das Tetrazen isomerisiert sich, wenn eine verdünnte Lösung ($\leq 0,1$ m) bei 100°C thermolysiert wird, rasch nach 1. Ordnung und praktisch ausschließlich zu 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (vgl. Kap. 2.4.), das bei höherer Temperatur seinerseits zerfällt (s. unten). Mit zunehmender Konzentration erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls, die gebildete Menge an

$\text{Me}_3\text{SiHN}-\text{N}=\text{N}-\text{NHSiMe}_3$ nimmt ab und es entstehen dafür wohl nach höherer Reaktionsordnung andere Reaktionsprodukte, nämlich Tris(trimethylsilyl)tetrazen (zerfällt bei höherer Temperatur s.oben), Trimethylsilylamin (kondensiert nach Bildung langsam zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ unter NH_3 -Abspaltung), Trimethylsilylazid sowie Ammoniumazid. Folgender Reaktionsweg würde die Produktbildung erklären:



Die Verhältnisse werden aber dadurch kompliziert, daß der Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ auch basenkatalysiert ist (Tetrazene sind schwache Säuren). So zersetzt sich das Tetrazen in Anwesenheit von Trimethylamin rasch gemäß:



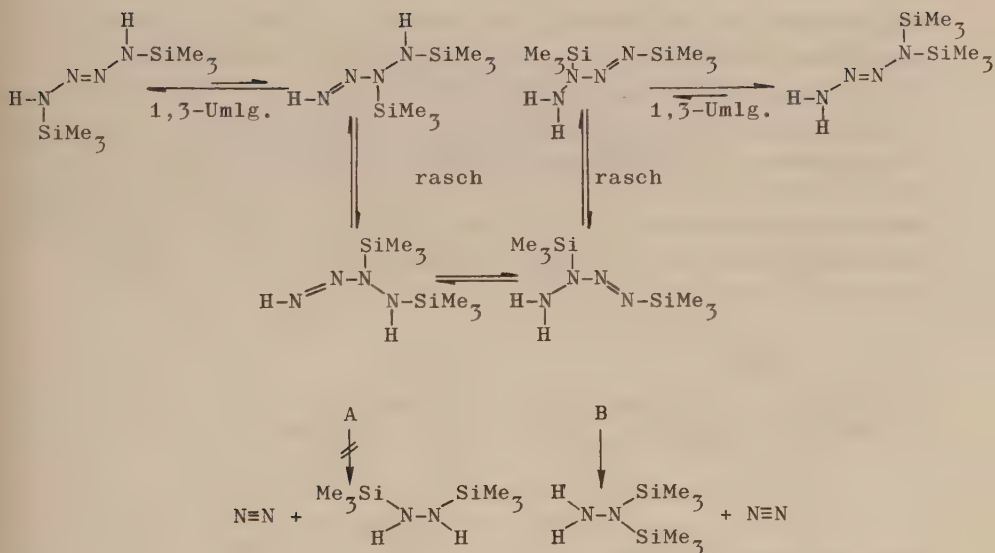
Tris(trimethylsilyl)tetrazen und 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen entstehen hierbei nur in verschwindender Menge. Noch besser als Me_3N wirkt $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ als Zersetzungskatalysator (Versuch 15): Man beobachtet keine Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$. Zum Unterschied von $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ wirkt $\text{Me}_2\text{NGeMe}_3$ (Versuche 28, 36) sowie $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ (Versuche 36, 38) als Gernylierungs- bzw. Stannylierungsmittel (Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{HEMe}_3$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{EMe}_3)_2$

(E = Ge, Sn)). Erst stärkere Silylierungsmittel als $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ vermögen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ überzuführen (z.B. Bis(trimethylsilyl)acetamid (Versuch 16), offenbar auch 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (s.oben)).

Nach dem Gesagten erscheint es somit möglich, daß neben den im Schema wiedergegebenen Reaktionsabläufen noch eine durch Me_3SiNH_2 bzw. NH_3 katalysierte Zersetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ eine Rolle spielt. Darüberhinaus könnte 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen bezüglich HN_3 , NH_3 sowie Me_3SiNH_2 als Silylierungsmittel wirken. Weniger wahrscheinlich ist aufgrund der Ergebnisse mit $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ eine silylierende Wirkung von H_2NSiMe_3 gegenüber 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß auch der Zerfall von Tetrazen N_4H_4 basenkatalysiert ist. Allerdings entstehen als Reaktionsprodukte nicht NH_3 und HN_3 , sondern N_2H_4 und N_2 , wobei Stickstoff der Position 1,2 bzw. 3,4 entsteht (Versuch 50). Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure bilden sich im vorliegenden Falle bei saurer Katalyse.

Auch die Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen ist verwickelt (Versuche 19-23). Auffallend ist zunächst der große Unterschied in der Thermolysegeschwindigkeit zwischen 1,1- und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen: Während erstere Verbindung in Reinsubstanz bereits bei Raumtemperatur thermolysiert und nur bei tieferer Temperatur aufbewahrt werden kann, zersetzt sich letzteres Tetrazen erst oberhalb 120°C (25% in 20 Stdn. im Falle einer 0,15 molaren Lösung). Es bildet sich zunächst im wesentlichen nur Stickstoff und Bis(trimethylsilyl)hydrazin (90%ige Ausbeute) und zwar auffallenderweise 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin (Versuch 19). Folgender Reaktionsweg bietet sich an:



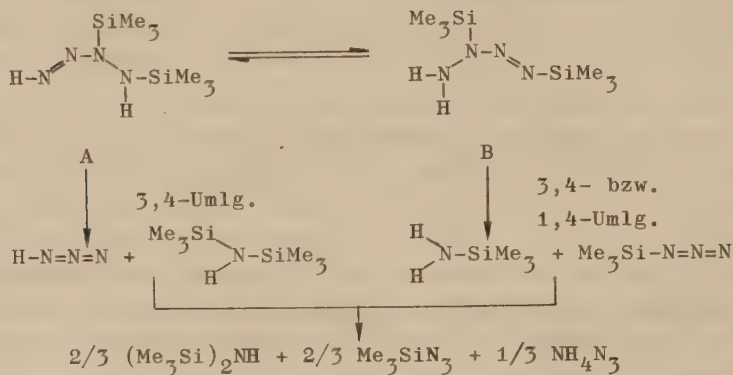
Unter den Thermolysebedingungen (120°C) verläuft die Tetrazenisomerisierung also auch die Gleichgewichtseinstellung 3,4-Bis(trimethylsilyl)-1-tetrazen (A) $\rightleftharpoons$ 1,3-Bis(trimethylsilyl)-1-tetrazen (B) bereits rasch (vgl. Kap. 2.4.).

Offenbar kann aber A nicht unter Hydrazineliminierung zerfallen wegen der trans-Anordnung von H und $N_2H(SiMe_3)_2$ an der Azogruppe und wegen den im allgemeinen hohen Inversionsbarrieren von Azostickstoffatomen.

Letzteres gilt nicht für Azostickstoff mit Silylsubstituenten. B kann demnach leicht in eine cis-Azoverbindung übergehen und dann unter Hydrazineliminierung zerfallen. Das gebildete 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin isomerisiert sich unter den Reaktionsbedingungen teilweise in 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin (Versuch 20).

Darüberhinaus erhält man auch Bis(trimethylsilyl)amin und Trimethylsilylazid sowie Ammoniumazid und zwar zunächst wenig, dann zunehmende Mengen (Versuche 19, 20). Die insgesamt gebildete Menge an Amin und Azid ist unabhängig von der Thermolysetemperatur (Versuch 23), nimmt aber mit zunehmender Konzentration des

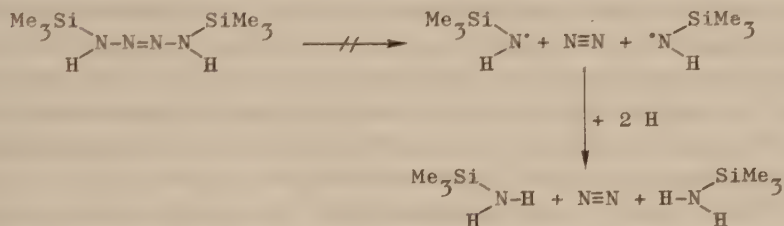
Ausgangstetrazens im Thermolysemedium zu (z.B. pro 100 mol $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ entstehen im Falle einer 0,1 m Lösung 24 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und 15 mol Me_3SiN_3 , im Falle der Reinsubstanz (3,7 molar) 64 mol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und 51 mol Me_3SiN_3 (Versuch 21)). Möglicherweise erfolgt mithin neben dem unkatalysierten auch ein basenkatalysierter Zerfall in Amin und Azid, wobei als Basen Ammoniak und Trimethylsilylamin wirken könnten. Die Produktbildung der unkatalysierten Reaktion könnte sowohl von A als auch von B ausgehen:



Der Zerfall von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Azid und Amin dürfte etwa gleich schnell wie im Falle des strukturverwandten Tris(trimethylsilyl)tetrazens erfolgen (gleiche sterische Gegebenheiten, wenn der Zerfall von A ausgeht). Unerklärlich ist allerdings, warum im vorliegenden Falle die Zersetzung in Hydrazin und Stickstoff so leicht erfolgt. Daß Basen den Zerfall von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Amine und Azid beschleunigen, läßt sich leicht durch Umsatz des Tetrazens mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ (Versuch 24) bzw. $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ (Versuch 30) zeigen ($\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ wirkt demgegenüber als Stannylierungsmittel (Versuche 37, 39): In beiden Fällen erfolgt die Thermolyse zu Hydrazin und Stickstoff nur noch untergeordnet (etwa 5%); Hauptreaktion wird der Übergang in Amin und Azid. Als Katalysator für den Zerfall in Amin und Azid wirken auch kleine Mengen an $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 24). Stöchiometrische Mengen $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

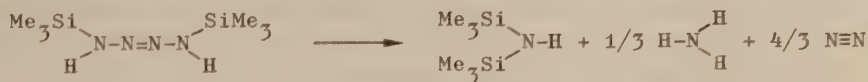
führen dagegen zum Zerfall von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ in Hydrazin und Stickstoff (Versuch 24).

Da die Ausbeuten von Aminen höher sind als von den Aziden, müssen Amine noch auf einem anderen Wege entstehen. Eingehende analytische Untersuchungen sprechen dabei gegen einen radikalischen Tetrazenzerfall nach:



Das Molverhältnis von Stickstoff- und Wasserstoffatomen der nach vollständiger Hydrolyse der Reaktionsprodukte vorliegenden Stickstoffwasserstoffe beträgt, wenn auch molekularer Stickstoff berücksichtigt wird, 1:1 (Versuch 20), selbst im Falle der Thermolyse im Medium Toluol (Versuch 22).

Möglich erscheint ein durch folgende Summengleichung wiedergegebener Reaktionsablauf:



C. Experimenteller Teil

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff mit einer Hochvakuumapparatur unter Schutzgas durchgeführt. An die aus einem System von fünf Fallen bestehende Glasapparatur waren eine Ölpumpe, eine Quecksilberdiffusionspumpe und eine Töplerpumpe angeschlossen. Als Schutzgas diente vorgereinigter Stickstoff, der zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Cu-Katalysator und anschließend zur Trocknung über Calciumchlorid, Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat geleitet wurde.

Zur quantitativen Bestimmung des bei den Thermolysen freigesetzten Stickstoffs wurden die leicht angeritzten NMR- bzw. Bombenrohre mittels eines PVC- oder Siliconschlauches mit der Apparatur verbunden. Die bei -196°C eingefrorenen Rohre wurden dann aufgeknackt und der entstandene Stickstoff mit der angeschlossenen Töplerpumpe quantitativ bestimmt.

Um die Thermolyseprodukte der Tetrazene zu hydrolysieren und die entstandenen Stickstoffwasserstoffe quantitativ zu bestimmen, wurde in die Thermolyserohre bei -196°C Wasser einkondensiert und auftauengelassen, anschließend wurde der Inhalt quantitativ in einem geschlossenen System in einen Kolben gespült. In diesen wurden an einer Wasserdampfdestillationsapparatur rasch 20 ml 2n H_2SO_4 getropft und die Stickstoffwasserstoffsäure innerhalb 15 Min. mit Wasserdampf in eine eisgekühlte Vorlage (mit 0,1 n NaOH) übergetrieben. Darin wurde HN_3 quantitativ in Anlehnung an ein Literaturverfahren²⁹⁾ nach Neutralisation, Einfrieren und Evakuieren der Vorlage durch Oxidation von N_3^- mit 500 mg Cer(IV)sulfat zu Stickstoff und Messung der Stickstoffmenge durch Töplern ($2/3$ der gefundenen Stickstoffmenge entspricht der Menge an HN_3) bestimmt.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation (enthält NH_3 und N_2H_4 in Form nicht flüchtiger Sulfate) wurde nach Einengen auf 25 ml zur Hydrazinbestimmung mit 20 ml konz. HCl, einigen Körnchen KBr sowie einigen Tropfen Methylorangelösung versetzt. Nun titrierte man in Anlehnung an ein Literaturverfahren³⁰⁾ bei 75°C

sehr langsam mit 0,1 m KBrO_3 -Lösung, wobei N_2H_4 zu N_2 oxidiert wird, bis zur eben erfolgten Entfärbung. Im Titrationsrückstand bestimmte man NH_3 nach der "Kjeldahl"-Methode.

Die Mengenbestimmung der nicht quantitativ isolierbaren Reaktionsprodukte (z.B. Me_3SiCl , Me_3SiN_3 ..) erfolgte in Lösung durch ^1H -NMR-Integration nach Zusatz einer bekannten Menge eines Standards (z.B. Benzol, Toluol).

Die Lösungsmittel wurden mit Molekularsieb 4 Å getrocknet (Toluol, CH_2Cl_2 , CCl_4), Ether wurde in Umlaufapparaturen mit Benzophenon-Natrium, Pentan und Benzol mit Calciumhydrid getrocknet.

Die kinetischen Untersuchungen wurden in NMR-Röhrchen, die zur Thermolyse ganz in einem Ölbad der angegebenen Temperatur ($\pm 0,5^\circ$) eingetaucht waren, durchgeführt. Nach der jeweiligen Thermolysezeit wurde ein ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Die N_2 -Kinetik der Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazethermolyse wurde in kleinen Bombenrohren mit mehreren Abschmelzstellen durchgeführt. Nach den angegebenen Thermolysezeiten wurden die Rohre aufgebrochen, der entstandene Stickstoff getöplert und nach Abschmelzen wurde die Thermolyse weitergeführt.

1.2. Meßmethoden

Die Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325

Kernresonanzspektrometer Varian A 60 A

Kernresonanzspektrometer Varian XL-100

Massenspektrometer Varian CH 7

Raman-Gerät Cary 82

Bei der Wiedergabe der Kernresonanzspektren bedeutet ein positives Vorzeichen Verschiebung zu tieferem Feld relativ zum Standard. Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit Tetramethylsilan als internem Standard (i-TMS) gemessen. Kopplungskonstanten werden mit J gekennzeichnet.

Häufig auftretende Reaktionsprodukte wurden im allgemeinen durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Pentan) mit authentischen Proben identifiziert. In einzelnen Fällen wurde noch der IR-spektroskopische Vergleich hinzugezogen.

Spektroskopische Daten häufig auftretender Reaktionsprodukte

Verbindung		$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS, Hz, Tiefeld)		IR (cm^{-1})
		Benzol	Pentan	
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	31)	5,5	3,2	
$1,1-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	32)	7,2	4,0	
$1,2-(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$	32)	2,5	0,0	
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	33)	8,0/6,5 (2/1)	5,7	
$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	34)	13,5	12,3	
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	35)	13,5	12,5	
Me_3SiNH_2	36)	2,7	1,4	
Me_3SiN_3	37a)	-3,5	12,8	2140 ($\nu_{\text{as}} \text{N-N-N}$) ^{37b)}
Me_3SiOMe	38)	3,5/188 (3:1)	3,0/204 (3:1)	

Bei den IR-Spektren bedeuten die angegebenen Intensitäten: sst=sehr stark, st=stark, m=mittel, s=schwach, ss=sehr schwach, Sch=Schulter.

Die beschriebenen Massenspektren geben eine Auswahl der aufgezeichneten Peaks wieder. Angegeben sind die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke. Metastabile Peaks belegen die Hauptzerfallsschritte. Die Massenspektren einiger Silicium-Stickstoff-Verbindungen hat W.Baumeister untersucht³⁹⁾.

1.3. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Die Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch ermittelt.

2. Ausgangs- und Vergleichssubstanzen

2.1. Handelspräparate

Trimethylchlorsilan, n-Butyllithium in Hexan, Hydrazinhydrat (85%), Trifluoressigsäure, D-Trifluoressigsäure, Schweres Wasser, Hydrazinsulfat ^{15}N -markiert, Trimethylamin, Kupfer(II)-chlorid.

2.2. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt:

Wasserfreies Hydrazin ⁵⁾, Tris(trimethylsilyl)hydrazin ³³⁾, Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid ⁴⁰⁾, Di-lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid ⁴²⁾, Bis(trimethylsilyl)diimin ³⁴⁾, Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ⁴¹⁾, Benzosulfonylazid ³⁶⁾, Bis(trimethylsilyl)acetamid, Trimethylsilyl-dimethylamin ⁴³⁾, Trimethylgermyl-dimethylamin ⁴⁴⁾, Trimethylstannyl-diethylamin ⁴⁵⁾, Trimethylstannylchlorid ⁴⁶⁾, Siliciumtetrafluorid ⁴⁷⁾ wurde nach Literaturvorschrift aus Calciumfluorid, Siliciumdioxid und konz. Schwefelsäure dargestellt. Um sehr sauberes SiF_4 zu erhalten (besonders für die Dimernisierung von ^{15}N -markiertem Bis(trimethylsilyl)diimin), wurde SiF_4 mehrmals durch auf -78°C gekühlte Fallen kondensiert, wobei die ersten und letzten Fraktionen jeweils verworfen wurden.

Darstellung von Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid
(Gemisch von 25% $(\text{Me}_3\text{Si})_2^{15}\text{N}-^{15}\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$ und 75% $(\text{Me}_3\text{Si})_2^{14}\text{N}-^{14}\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$)

Um wertvolles $\text{H}_2^{15}\text{N}-^{15}\text{NH}_2$ einzusparen, wurde die Mischung mit $\text{H}_2^{14}\text{N}-^{14}\text{NH}_2$ nicht im Verhältnis 1:1, sondern im Verhältnis 1:3 vorgelegt.

0,528 g (= 4,0 mmol) ^{15}N -Hydrazinsulfat und 1,560 g (12,0 mmol) ^{14}N -Hydrazinsulfat wurden in eine Extraktionshülse eingefüllt, dann wurde bei leichtem Unterdruck über Natrium getrockneter Ammoniak in die Extraktionsapparatur einkondensiert (Kolben und Kühlfinger wurden auf -196°C gekühlt). Nachdem ca. 20 ml fl. Ammoniak einkondensiert sind, wird langsam auf -18°C erwärmt (Kühlfinger wird auf -78°C gekühlt) und bei dieser Temperatur und unter Rühren wird das Hydrazin während 6 Stunden extrahiert. Anschließend wird der gesamte Ammoniak langsam in die Falle zurückkondensiert. Zurück bleibt das Hydrazingemisch in 90%iger Ausbeute (0,470 g). Das Gemisch wurde noch zweimal über Bariumoxid umkondensiert.

Zu 0,450 g (= 13,8 mmol) des Hydrazingemisches wurden 6,0 g (= 41,4 mmol) $\text{Me}_3\text{SiNet}_2$ gegeben und während 3 Tagen unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch mit geringen Mengen an Hexamethyldisiloxan, wird über eine kleine Kolonne aufdestilliert, man erhält 2,10 g (11,9 mmol) relativ reines 1,2-Bis(trimethylsilyl)-hydrazingemisch.

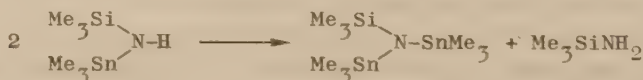
Dieses wurde dann mit 7,3 ml (= 11,9 mmol) n-Butyllithium/Hexanlösung in THF 5 Stunden rückflußgeköcht. Das sich bildende Lithium-bis(trimethylsilyl)hydrazid⁴⁸⁾ wurde anschließend mit 1,4 ml (= 11,1 mmol) Trimethylchlorsilan umgesetzt. Das gebildete Tris(trimethylsilyl)hydrazingemisch wurde über eine kleine Kolonne destilliert. Man erhält 2,40 g (= 9,5 mmol) sauberes Gemisch, dessen Isotopenverhältnis massenspektrometrisch überprüft wurde.

2,40 g (= 9,5 mmol) des Tris(trimethylsilyl)hydrazingemischs wurden mit 5,8 ml (= 9,5 mmol) n-Butyllithium/Hexanlösung in 5 ml Ether 2 Stunden rückflußgeköcht. Nach Abkühlen der Lösung fällt das Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid aus. Durch Umkristallisation erhält man 2,10 g (= 8,1 mmol) sauberes Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazingemisch.

2.3. Vergleichssubstanzen

Diphenyl⁴⁹⁾, Trimethylfluorsilan⁵⁰⁾, Trimethylfluorstannan⁵¹⁾, (Trimethylsilyl)(trimethylgermyl)amin⁵²⁾, Bis(trimethylgermyl)amin⁵²⁾, Trimethylgermylazid⁵³⁾, 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-bis(trimethylstannyl)hydrazin⁵⁴⁾, Tris(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)hydrazin⁵⁴⁾, Trimethylstannylazid⁴⁶⁾, Bis(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)amin⁵⁵⁾, Bis(trimethylstannyl)(trimethylsilyl)amin⁵⁵⁾.

(Trimethylsilyl)(trimethylstannyl)amin wurde durch Stannylierung von Trimethylsilylamin mit Trimethylstannyl-diethylamin dargestellt. Beim Versuch der Reinisolierung tritt bei Raumtemperatur zum Teil Selbststannylierung nach



ein.

3. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Darstellung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen durch SiF_4 -katalysierte $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ -Dimerisierung

Zu 8,7 g (50 mmol) Bis(trimethylsilyl)diimin in 150 ml auf -196°C gekühltem Diethylether (oder Pentan) wurde 60 mmol SiF_4 aus einer Vorlage kondensiert. Beim anschließenden Auftauen bildet sich zunächst ein intensiv blauer $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\cdot\text{SiF}_4$ -Komplex, der dann bei höherer Temperatur (ca. -40°C) wieder in seine Komponenten zerfällt, wobei SiF_4 aus dem Reaktionsgefäß in die inzwischen auf -196° gekühlte Vorlage kondensiert. Die beiden beschriebenen Vorgänge (Kondensation von SiF_4 in den Kolben, dann wieder in die Vorlage) werden 5 mal wiederholt. Das vom farblosen Reaktionsgemisch aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß sich hauptsächlich (90%ig) Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ gebildet hat. Daneben bilden sich untergeordnet noch andere Silylverbindungen:

^1H -NMR (Bz, Hz, Tiefelfeld)	Zuordnung	Flächenverh.	Mol%
16,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	92	90,2
13,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$	4	3,9
12,0/8,5 (2:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiF}_3)$	0,75	1,0
11,0/9,5 (2:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SiF}_3)$	1,5	2,0
14,5/7,5 (1:1)	Me_3SiF	0,75	2,9

Der nach Abziehen des Lsm. verbleibende Rückstand wird zweimal aus Pentan umkristallisiert. Man erhält 7,8 g (22,5 mmol; 90% d.Th.) farblos-kristallines $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Fp. $40,5^\circ$; nach 5 maligem Umkristallisieren aus Pentan Fp. 46° ; Sbp.(HV) 40°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_4$ (348,8)	C	H	N
Ber.	41,32	10,40	16,06
Gef.	41,41	10,45	16,01

Mol.-Masse massenspektrometrisch: 348

$^1\text{H-NMR}$ (gegen iTMS , Tieffeld): = 12,3 Hz (Pentan); 12,0 Hz (Et_2O); 16,5 Hz (C_6H_6); 12,1 Hz (CH_2Cl_2); 12,0 Hz (CCl_4).

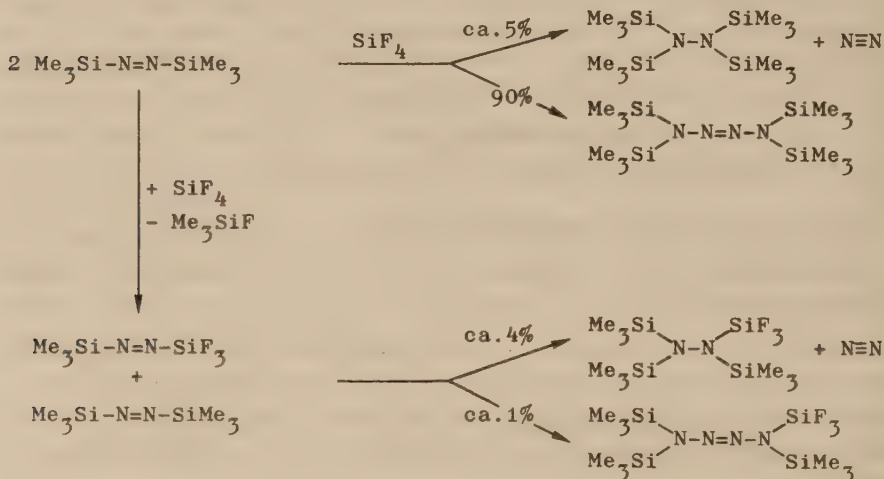
UV (Pentan): ν_{max} (ϵ) = 34000 (5500) und 39300 cm^{-1} (9700),

IR, RAMAN: vgl. allgemeinen Teil,

Massenspektrum: vgl. Anhang.

Die entstandenen Nebenprodukte wurden bisher nicht in Substanz aus dem Reaktionsgemisch isoliert. Im Massenspektrum des Rohprodukts konnte neben $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiF}_3$ (Molek. 332) sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$ (Molek. 360) nachgewiesen werden. Beide Substanzen wurden unabhängig synthetisiert. Ihre $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Eigenschaften sind identisch mit den entsprechenden Eigenschaften dieser Verbindungen im erhaltenen Rohprodukt. $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und Me_3SiF wurden durch spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben nachgewiesen.

Ergebnis:



Versuch 2: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-trifluorsilyl-hydrazin

In einem Bombenrohr wurden auf 0,70 g (2,75 mmol) Tris(trimethylsilyl)-lithiumhydrazid, in 5 ml Et_2O gelöst, 3 mmol Tetra-

fluorsilan bei -196°C aufkondensiert. Am HV wurde das Bombenrohr abgeschmolzen und das Reaktionsgemisch 24 Stunden auf 50°C erhitzt. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag von LiF . Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigte mehrere neue Signale bei 20,0; 15,6; 15,0; 14,5 und 14,0 Hz (in Et_2O).

LiF wurde zum Teil abfiltriert, das Lösungsmittel abgezogen und aus dem Gemisch bei $80^{\circ}\text{C}/\text{ÖV}$ 0,46 g (1,4 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{SiF}_3$ destilliert (wachsartiger, farbloser Feststoff). Zurück blieb das Di-hydrazin $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2)_2\text{SiF}_2$, das in Et_2O folgende ^1H -NMR-Verschiebungen aufweist: 20,0; 15,6; 14,7 und 13,9 Hz.

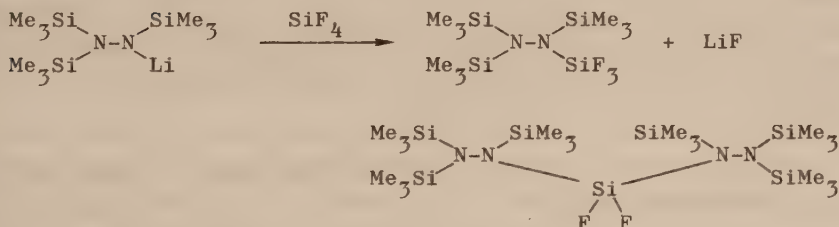
$\text{C}_9\text{H}_{27}\text{H}_2\text{Si}_4\text{F}_3$ (332,6)	C	H	N
Ber.	34,49	8,18	8,42
Gef.	33,12	8,53	8,15

Mol.-Masse massenspektrometrisch: 332

^1H -NMR (i TMS, Hz, Tieffeld) Et_2O

	15,0; 14,5; 14,0	12,5; 12,1; 11,8
Verh.	1	2
	(Quartett)	(Quartett)

Ergebnis:



Versuch 3: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)-trifluorsilyl-tetrazen

In einem kleinen Bombenrohr wurden auf 0,40 g (0,91 mmol) Tris-(trimethylsilyl)-trimethylstannyltetrazen, in 3 ml Et_2O gelöst, 1 mmol SiF_4 bei 196°C aufkondensiert. Nach Abschmelzen des Rohrs am HV ließ man das Reaktionsgemisch 48 Std. bei 50°C reagieren. Das anschließend aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum lieferte in Et_2O zwei neue Signale bei 14,8 und 13,2 Hz (im Flächenverhältnis 1:2) für $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$ sowie zwei Signale bei 32,7 und 25,5 Hz (im Flächenverhältnis 1:1) für gebildetes Me_3SnF (0,84 mmol, 93% d.Th.).

Es wurde keine Stickstoffentwicklung bei der Reaktion beobachtet. Die Reaktionslösung wurde etwas eingeeengt, wobei das relativ schwerlösliche Me_3SnF zum Teil ausfällt. Me_3SnF wurde abgefrittet und anschließend das Lösungsmittel vom Filtrat abgezogen. Durch Umkristallisieren oder Ziehen am HV gelang es nicht, das schwerflüchtige Me_3SnF vollständig vom $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{SiF}_3$ abzutrennen.

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)	Et_2O : 14,7	17,2
	Bz: 13,3	12,4
	Quartett ($J=0,5$ Hz)	
	Verh.: 2	: 1

Ergebnis:



Versuch 4: Thermolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in Benzol

Man erhitzt eine 0,5 molare $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Lösung in Benzol in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 24 Std. auf 180°C . Hierbei entstehen pro 10 mmol Ausgangssubstanz 9,3 mmol N_2 . Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Thermolysats hat sich hauptsächlich Bis(trimethylsilyl)-amin als silylgruppenhaltige Substanz gebildet (pro 10 mmol Ausgangssubstanz 17,6 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , iTMS, Tieffeld)	Flächenverh.	Zuordnung	mmol pro 100 mmol TST
5,5 Hz	18,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	176
13,5	0,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$	1
13,5	0,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}^{\text{a)}$	4
-3,5	0,2	Me_3SiN_3	4
8,0/6,5 (2:1)	1,1	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}^{\text{b)}$	7
11,5	0,1	? ^{c)}	ca. 1

a) Die Signale von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ fallen zusammen, der Anteil an $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ wurde in Bezug auf den Anteil von Me_3SiN_3 bestimmt. Es wurde angenommen, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ zu geringem Teil in $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$ und Me_3SiN_3 zerfällt.

b) Der Anteil ist laut Analytik (s. unten) zu hoch. Offenbar rührt das Signal 8,0/6,5 Hz auch von anderen silylierten Verbindungen, die noch nicht identifiziert werden konnten (evtl. $\text{PhN}_2(\text{SiMe}_3)_3$) her.

c) Das Signal bei 11,5 Hz konnte bisher nicht zugeordnet werden.

Die fraktionierende Destillation des Reaktionsgemisches liefert bis 25°C/20 Torr Benzol sowie Trimethylsilylazid und Bis(trimethylsilyl)amin (Nachweis durch Vergleich mit authentischen Proben). Zur qualitativen Identifizierung der gebildeten Thermolyseprodukte im Rückstand wurde dieser weiter aufgetrennt (Sublimation) und die erhaltenen Fraktionen massenspektrometrisch untersucht: Die Fraktion bei 25°C/ÖV besteht nach NMR- und MS-Untersuchungen hauptsächlich aus Tris(trimethylsilyl)amin, etwas Tetrais(trimethylsilyl)hydrazin und wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ (Hydrolyse bei der Destillation). Tris(trimethylsilyl)hydrazin konnte erstaunlicherweise massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden. Die Fraktion bei 50°C/HV liefert farblose Kristalle (Fp. 70°C, Lit. 71°C) des Diphenyls. Identifizierung durch MS (Mol.Peak: 154) und ^1H -NMR (Lit.vergleich) und durch Elementaranalyse:

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ (154,2)	C	H
Ber.	93,46	6,54
Gef.	93,25	6,41

Der verbleibende, in CCl_4 nicht ganz lösliche Rückstand, zeigt im ^1H -NMR einen Signalhaufen im Phenylbereich sowie im Trimethylsilylbereich. Aus dem Massenspektrum des Rückstandes konnten keine genauen Schlüsse gezogen werden, die zu einer Identifizierung führten. Die Elementaranalyse ergab noch einen N-Gehalt von 2,92%.

Zur quantitativen Identifizierung der gebildeten Thermolyseprodukte wurde in einer geschlossenen Apparatur das Thermolysegemisch mit H_2O und $2\text{n H}_2\text{SO}_4$ hydrolysiert (Auftrennung der Stickstoffwasserstoffe: siehe Arbeitsmethoden).

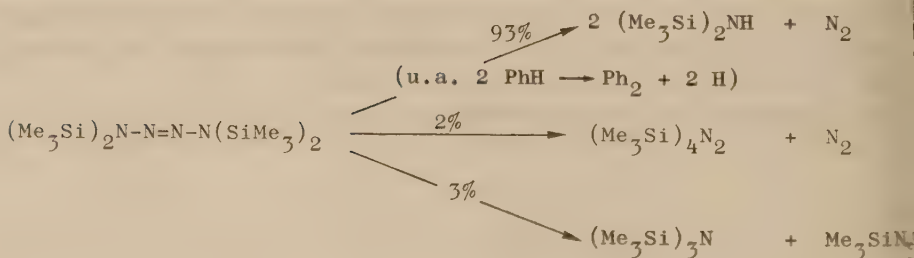
Die Titration auf Stickstoffwasserstoffe ergab folgendes:

Probe	Thermolysebedingungen				Stickstoffwasserstoffe			
	TST mmol	C ₆ H ₆ ml	RT °C	RZ Stdh.	N ₂ mmol	NH ₃ mmol	N ₂ H ₄ mmol	HN ₃ mmol
a	0,836	1,7	185	20	0,783 93,7%	1,350 161,5%	0,027 3,3%	0,044 5,2%
b	0,563	1,1	185	24	0,557 98,9%	0,995 176,7%	0,014 2,4%	0,027 4,8%
c	3,08	6,1	190	18	2,834 92,0%			
d	4,04	8,1	188	18	3,790 93,8%			
e	0,362	0,7	190	10	0,338 93,5%			

Mittelwerte bezogen auf 100mmol TST 94,4% 169,1% 2,9% 5,0%

	eingesetzt	gefunden	Δ
mmol N	400	367,7	-32,3
mmol H	400	524,9	+124,9
$\Delta H: +157,2$			

Ergebnis:



Bemerkung: Der Rückstand dürfte aus höhermolekularen aromatischen Silylaminen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-Ar}_x$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{-Ar}_x$ bestehen, die sich im Zuge der H-Abstraktion bilden. Dem N-Gehalt im Rückstand entspricht ein N-Defizit der Hydrolyseprodukte (eingesetzt 400 mmol N in Form von TST, gef. 368 mmol N). Das %uale Verhältnis der drei beschriebenen Reaktionen und der Nebenreaktionen des Typs $\text{TST} \xrightarrow{\text{Ar}} (\text{Me}_3\text{Si})_m\text{N}_n\text{Ar}_x + \text{N}_2$ beträgt etwa 9:1.

Versuch 5: Kinetik des Zerfalls von Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen

Die Geschwindigkeit des $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Zerfalls wurde in 0,5 molaren Benzollösungen bei verschiedenen Temperaturen ^1H -NMR-spektroskopisch und N_2 -volumetrisch verfolgt:

NMR-Kinetik:

Die Zerfallskurven wurden für 1.Ordnung ausgerechnet:

$(\ln c_0/c_{\text{TST}} = k_1 t$ mit c_0 = Anfangskonzentration von TST)

1) Thermolysetemperatur: 160°C

$t(\text{min})$	c_{TST}	$\frac{c_0}{c_{\text{TST}}}$	$\ln \frac{c_0}{c_{\text{TST}}}$
0	100	1	0
400	77,0	1,298	0,261
1184	48,0	2,083	0,734
1564	38,9	2,570	0,944
1893	32,6	3,067	1,121
2309	25,7	3,891	1,359
2672	20,9	4,629	1,565
3300	14,8	6,329	1,915
4559	8,6	11,628	2,454

$$k_1^{160} = 0,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 0,98 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 1174,8 \text{ min} = 70490 \text{ sec}$$

2) Thermolysetemperatur: 170°C

$t(\text{min})$	c_{TST}	$\frac{c_0}{c_{\text{TST}}}$	$\ln \frac{c_0}{c_{\text{TST}}}$
121	80,2	1,247	0,221
330	53,2	1,881	0,632
662	25,0	4,0	1,386
886	16,6	6,05	1,810
1188	9,0	11,13	2,410

$$k_1^{170} = 2,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 3,40 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 334,7 \text{ min} = 20380 \text{ sec}$$

3) Thermolysetemperatur: 185°C

t(min)	c _{TST}	$\frac{c_o}{c_{TST}}$	$\ln \frac{c_o}{c_{TST}}$
30	73,6	1,359	0,304
75	45,2	2,215	0,800
105	34,0	2,926	1,080
160	22,7	4,382	1,482
233	10,9	9,126	2,230
358	4,0	25,0	3,219

$$k_1^{185} = 9,68 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 16,12 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 71,6 \text{ min} = 4298 \text{ sec}$$

4) Thermolysetemperatur: 193°C

t(min)	c _{TST}	$\frac{c_o}{c_{TST}}$	$\ln \frac{c_o}{c_{TST}}$
27	54,4	1,838	0,608
57	30,3	3,300	1,194
74	24,5	4,081	1,406
102	15,0	6,666	1,897
124	9,3	10,752	2,375
164	5,5	18,182	2,900

$$k_1^{193} = 19,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 32,67 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 35,3 \text{ min} = 2122 \text{ sec}$$

N₂-Kinetik:

In kleinen Bombenrohren mit mehreren Abschmelzstellen wird eine bestimmte Menge einer 0,5 m Benzollösung von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen gegeben. Der gebildete Stickstoff wird nach bestimmten Thermolysezeiten getöplert.

1)	151°C	0,780 mmol TST		
	t(min)	N ₂ (mmol)	$\frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$	$\ln \frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$
	1231	0,186	1,335	0,289
	3495	0,393	2,129	0,756
	7094	0,560	4,094	1,410
		0,741		

$$k_1^{151} = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 0,36 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 3194,2 \text{ min} = 191,6 \cdot 10^3 \text{ sec}$$

2)	161°C	0,641 mmol TST		
	t(min)	N ₂ (mmol)	$\frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$	$\ln \frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$
	510	0,201	1,492	0,400
	1068	0,322	2,118	0,751
	2518	0,499	5,562	1,710
	3567	0,558	11,894	2,476
		0,609		

$$k_1^{161} = 0,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 1005,1 \text{ min} = 60300 \text{ sec}$$

3)	172°C	0,690 mmol TST		
	t(min)	N ₂ (mmol)	$\frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$	$\ln \frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$
	540	0,488	3,922	1,366
	841	0,578	8,506	2,140
		0,655		

172°C 0,660 mmol TST			
t(min)	N ₂ (mmol)	$\frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$	$\ln \frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$
308	0,392	2,104	0,744
624	0,498	4,860	1,581
857	0,557	8,957	2,190
1143	0,596	0,228	3,000
	0,627		

$$k_1^{172} = 2,25 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 4,25 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 271,8 \text{ min} = 16310 \text{ sec}$$

4) 188°C 0,604 mmol TST			
t(min)	N ₂ (mmol)	$\frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$	$\ln \frac{N_{2\infty}}{N_{2\infty} - N_2}$
60	0,292	2,035	0,711
107	0,440	4,283	1,454
167	0,514	9,566	2,260
240	0,551	24,956	3,220
	0,574		

$$k_1^{188} = 13,60 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 22,67 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 50,9 \text{ min} = 3058 \text{ sec}$$

Abb. 1 NMR-Kinetik der $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Thermolyse

NMR-KINETIK

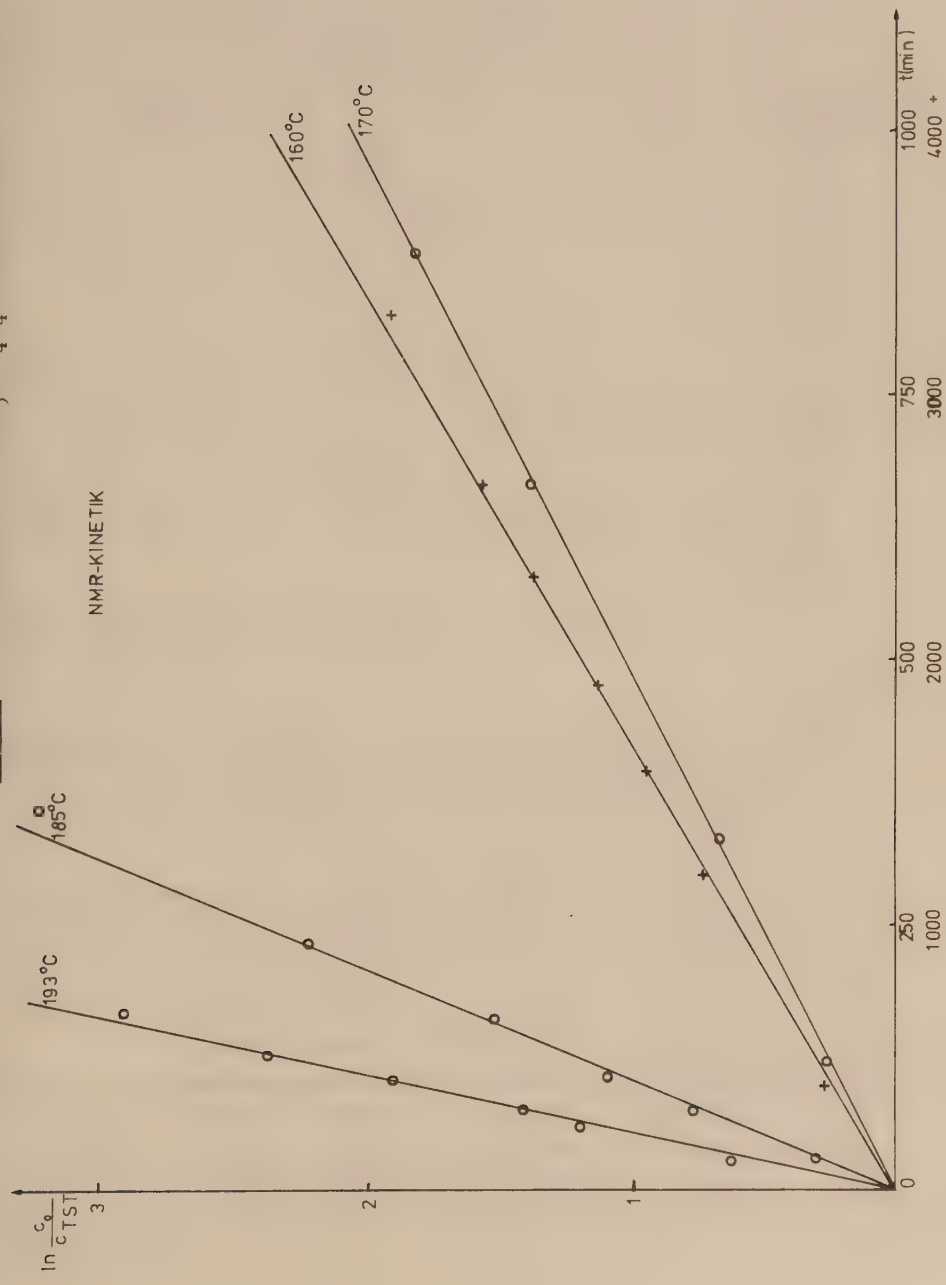
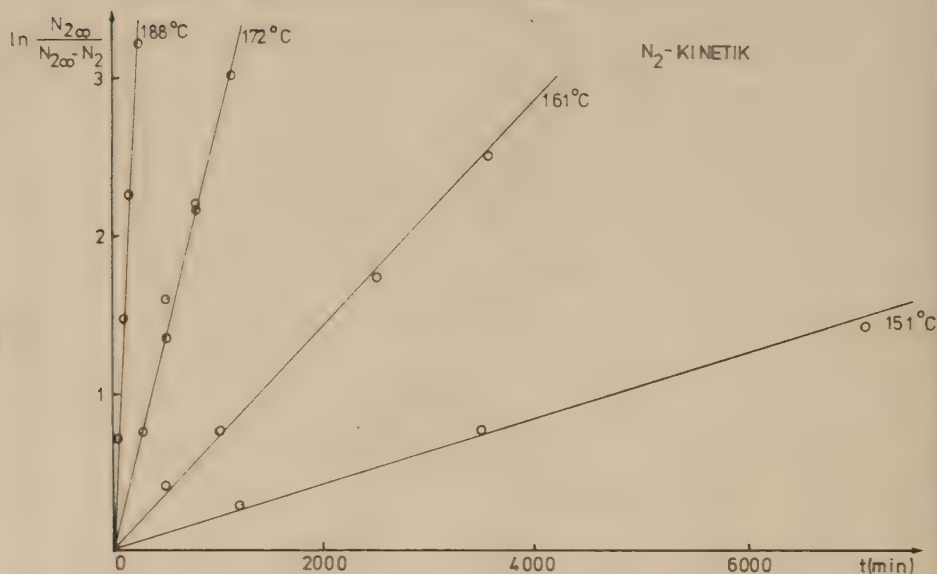


Abb.2 N₂-Kinetik der (Me₃Si)₄N₄-Thermolyse



Ergebnis:

Aus den beiden Graphiken (Graphik 1 u. 2) geht hervor, daß Tetra-
kis(trimethylsilyl)tetrazen nach erster Ordnung zerfällt. (Die
nach $\ln \frac{c_0}{c_{TST}} / t$ aufgetragenen Werte ergeben recht gute Geraden).

t(°C)	1/T (K ⁻¹)	k _T (min ⁻¹)	log k _T	t _{1/2} (min)
151 (N ₂)	2,3585 · 10 ⁻³	0,22 · 10 ⁻³	-3,664	3194,2
160	2,3094 "	0,59 "	-3,229	1174,8
161 (N ₂)	2,3040 "	0,69 "	-3,161	1005
170	2,2573 "	2,04 "	-2,690	334,7
172 (N ₂)	2,2470 "	2,25 "	-2,593	271,8
185	2,1834 "	9,68 "	-2,014	71,6
188 (N ₂)	2,1738 "	13,60 "	-1,866	50,9
193	2,1459 "	19,60 "	-1,707	35,3

Die Aktivierungsenergie (E_A) des TST-Zerfalls läßt sich aus der Arrhenius-Gleichung errechnen.

$$k_T = A e^{-\frac{E_A}{R T}}$$

Nach Logarithmierung für die Reaktionstemperaturen T_1 und T_2 :

$$\ln A - \frac{E_A}{R T_1} - (\ln A - \frac{E_A}{R T_2}) = 0$$

$$\log k_{T_2} - \log k_{T_1} = -\frac{E_A}{4,573} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Eine noch einfachere Berechnung ergibt sich aus der graphischen Darstellung von $\log k_T$ gegen $\frac{1}{T}$.

Gemäß $\log k_T = \log A - \frac{E_A}{4,573 T}$ ist dann die Geradensteigung gleich:

$$c = -\frac{E_A}{4,573} \quad \text{d.h.:} \quad E_A = -4,573 c$$

Berechnung von $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ und $\Delta G^\ddagger$:

$$\log k_T = \log A - \frac{E_A}{4,573 T}$$

$$\log A = \log k_T + \frac{E_A}{4,573 T}$$

$$\Delta H^\ddagger = E_A - RT \quad (R = 1,987 \text{ cal pro } ^\circ\text{C pro Mol})$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{H - 4,573 T (10,32 + \log T/k)}{T}$$

$$\Delta G^\ddagger = 4,573 T (10,32 + \log T/k_T)$$

Für das Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen ergibt sich aus Graphik 3:

$$c = -9722$$

$$E_A = 44,46 \text{ kcal/mol} = 186,02 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Für } T = 443 \text{ K} = 170^\circ\text{C}; \quad k_1^{170} = 3,40 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}; \quad \log k_1^{170} = -4,468$$

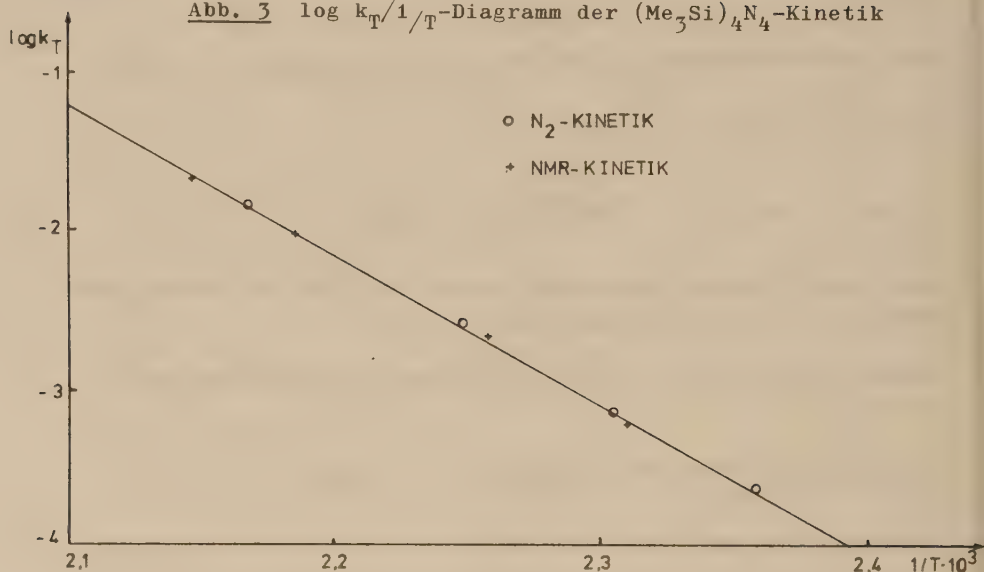
$$\log A = 17,49$$

$$\Delta H^\ddagger = 43,580 \text{ kcal/mol} = 182,74 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = 18,7 \text{ cal/mol} = 78,24 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = 35,297 \text{ kcal/mol} = 147,68 \text{ kJ/mol}$$

Abb. 3 $\log k_T/1/T$ -Diagramm der $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ -Kinetik



Versuch 6: Darstellung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen

a) Durch Hydrolyse von Bis(trimethylsilyl)diimin

In einem 1 l - Zweihalskolben mit Verbindung zur HV-Apparatur werden 10,5 g (60 mmol) Bis(trimethylsilyl)diimin in 500 ml Benzol (Lösung: 0,12 m) mit 5 ml H_2O unter kräftigem Rühren eine Stunde auf 75°C erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich die zunächst hellblaue Lösung entfärbt. Das Gemisch wird auf RT gekühlt, das unverbrauchte H_2O wird abpipettiert und die Lösung wird mit frisch geglühtem Na_2SO_4 getrocknet bis sie klar ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Lösung liefert folgende Hydrolyseprodukte: Tris(trimethylsilyl)tetrazen (21% bezogen auf eingesetztes BSD), Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (2%), Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin (10%), Tris(trimethylsilyl)hydrazin (15%), Bis(trimethylsilyl)amin (13%), Trimethylsilanol (15%) und Hexamethyldisiloxan (26%)³⁶⁾.

Nach Abfiltrieren der Lösung wird alles ÖV-flüchtige bei RT mittels eines Rotationsverdampfers abkondensiert (Benzol, Me_3SiOH , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und zum Teil $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$). Der Rückstand wird an einem Fiffi im HV destilliert. Die bei $31-33^\circ\text{C}$ übergehende Fraktion besteht hauptsächlich aus Tris-(trimethylsilyl)tetrazen. Durch nochmaliges Destillieren erhält man 0,83 g (3 mmol = 10% d.Th.) reines $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$. Durch fraktionierendes Destillieren der anderen Fraktionen kann weiteres TrST gewonnen werden.

b) Durch Hydrolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mittels Trifluoressigsäure

An einem Gabelstück mit zwei 100 ml Kolben werden 3,48 g (= 10,0 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in 50 ml CH_2Cl_2 mit 1,27 g (= 12,5 mmol) Trifluoressigsäure in 20 ml CH_2Cl_2 bei -78°C eine Stunde reagieren gelassen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemischs zeigt die Bildung von ca. 50% $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$, 30% $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN-N=N-NH}(\text{SiMe}_3)$, 20% unumgesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ sowie des Esters $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ an ^{28).}

Man läßt auf RT auftauen und kondensiert das Lösungsmittel sowie den Ester in eine Falle ab. Der aus den Tetrazenen bestehende Rückstand wird über eine kleine Kolonne destilliert. Bei etwa $20^\circ\text{C}/\text{HV}$ destilliert zuerst das 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen, ab $32^\circ\text{C}/\text{HV}$ dann das 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen ab. Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen bleibt zurück. Durch nochmaliges vorsichtiges Destillieren der TrST-Fraktion erhält man 0,90 g (= 3,2 mmol (30% d.Th.)) reines, farbloses 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen. Kp. $32^\circ\text{C}/\text{HV}$ Fp. -5°C .

Durch nochmaliges Destillieren der anderen Fraktionen läßt sich die Ausbeute an TrST noch erhöhen.

$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_3$ (276,60)	C	H	N
Ber.	39,08	10,20	20,25
Gef.	39,28	9,87	20,22

Mol.-Masse massenspektrometrisch: 276

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)

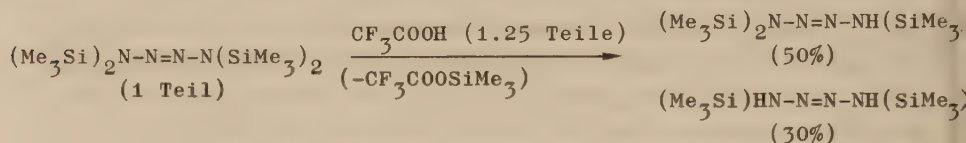
Lsm.	Chem.Versch.	Me_3Si	Flächenverh.	NH
Benzol	18,7/6,0		2:1	370 Hz (6,166 ppm)
Pentan	11,0		-	
Ether	11,2/10,9		2:1	

UV: $\bar{\nu}_{\text{max}} = 35000 \text{ cm}^{-1}$

IR, Raman: vgl. allgemeinen Teil

MS: vgl. Anhang

Ergebnis:



Versuch 7: Thermolyse von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen in Benzol

Man erhitzt eine 1 m $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ -Lösung in Benzol in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 10 Stunden auf 140°C . Es entstehen pro 10 mmol Ausgangssubstanz 1,7 mmol N_2 . Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Thermolysats haben sich Bis(trimethylsilyl)amin und Trimethylsilylazid und Tris(trimethylsilyl)hydrazin als silylgruppenhaltige Substanzen gebildet (pro 10 mmol Ausgangssubstanz 10,3 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, 8,6 mmol Me_3SiN_3 und 0,2 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , iTMS)	Flächenverh.	Zuordnung	mmol pro 100 mmol TrST
5,5 Hz	14,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	103
-3,5	6,0	Me_3SiN_3	86
8,2/6,0 (2:1)	0,45	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	2

Bis(trimethylsilyl)amin, Trimethylsilylazid und Tris(trimethylsilyl)hydrazin wurden durch Vergleich mit authentischen Proben nachgewiesen.

Zur quantitativen Bestimmung der gebildeten Thermolyseprodukte (Stickstoffwasserstoffgrundkörper) wurde in einer geschlossenen Apparatur das Thermolysegemisch mit H_2O und 2 n H_2SO_4 hydrolysiert. (Auftrennung der Stickstoffwasserstoffe: siehe Arbeitsmethoden)

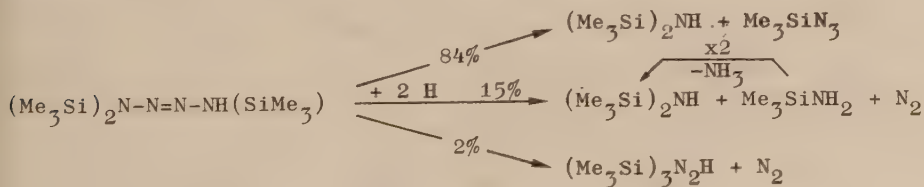
Die N_2 -Töplerbestimmung und die Titration auf Stickstoffwasserstoffe ergab folgendes:

Probe	Thermolysebedingungen				Stickstoffwasserstoffe			
	TrST (mmol)	C_6H_6 ml	RT $^\circ\text{C}$	RZ Std.	N_2 mmol	NH_3 mmol	N_2H_4 mmol	HN_3 mmol
a	1,304	1	185	4	0,195 15,0	1,260 96,6	0,030 2,3	1,087 83,4
b	1,390	1,1	140	15	0,260 18,7	1,440 103,6	0,012 0,9	1,185 85,2
c	1,088	0,7	140	12	0,189 17,4	1,020 93,7	0,031 2,8	0,900 82,7
d	0,659	0,5	150	6	0,123 18,7			

Mittelwert: bezogen

auf 100 mmol TrST 17,4 98,0 2,0 83,8

Ergebnis:



Versuch 8: Kinetik des Zerfalls von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-tetrazen

Die Geschwindigkeit des $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ -Zerfalls wurde in 1 m Benzollösungen bei verschiedenen Temperaturen ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht:

NMR-Kinetik:

Die Berechnung des Zerfalls erfolgte nach 1. Ordnung

$$\ln \frac{c_o}{c_{\text{TrST}}} = k_1 t$$

1) Thermolysetemperatur: 120°C

t(min)	c _{TrST} (mmol/ml)	$\frac{c_o}{c_{\text{TrST}}}$	$\ln \frac{c_o}{c_{\text{TrST}}}$
0	100	1	0
231	63,5	1,574	0,454
525	36,5	2,739	1,008
696	27,8	3,597	1,280
919	18,0	5,555	1,715
1142	13,5	7,407	2,002
1476	7,2	13,888	2,631

$$k_1^{120} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 3,10 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 372,7 \text{ min} = 22360 \text{ sec}$$

2) Thermolysetemperatur: 130°C

t(min)	c _{TrST}	$\frac{c_o}{c_{\text{TrST}}}$	$\ln \frac{c_o}{c_{\text{TrST}}}$
114	50,5	1,976	0,681
222	27,9	3,584	1,276
342	14,8	6,756	1,910
476	8,2	12,195	2,501
669	2,7	37,037	3,612

$$k_1^{130} = 5,45 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 9,09 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 127,1 \text{ min} = 7625 \text{ sec}$$

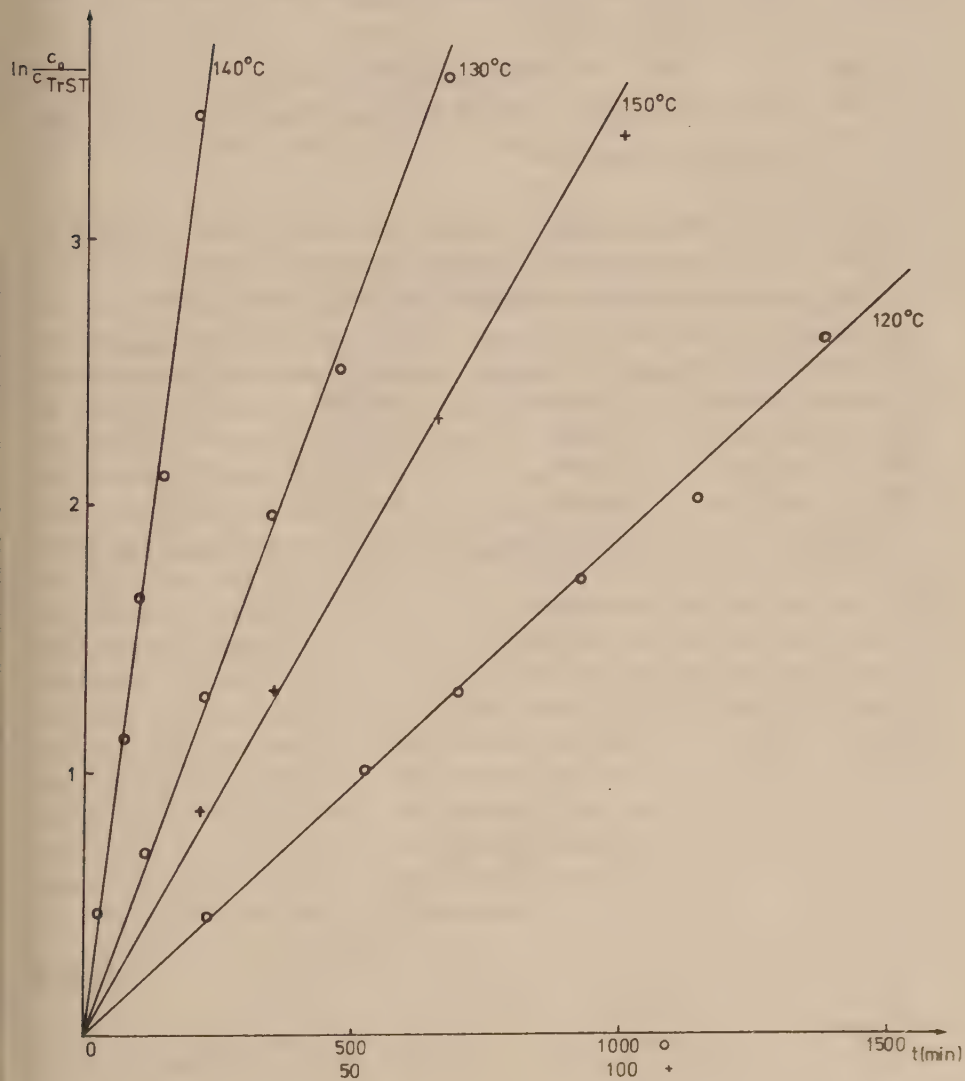
3) Thermolysetemperatur: 140°C

t(min)	c _{TrST}	$\frac{c_o}{c_{\text{TrST}}}$	$\ln \frac{c_o}{c_{\text{TrST}}}$
30	63,0	1,587	0,462
73	32,7	3,058	1,117
100	19,5	5,128	1,634
145	12,3	8,130	2,095
206	3,2	31,250	3,442

$$k_1^{140} = 15,62 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 26,04 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 44,4 \text{ min} = 2662 \text{ sec}$$

Abb. 4 NMR-Kinetik der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ -Thermolyse



4) Thermolysetemperatur: 150°C

t (min)	c _{TrST}	$\frac{c_0}{c_{TrST}}$	$\ln \frac{c_0}{c_{TrST}}$
20	42,6	2,347	0,853
35	27,5	3,636	1,291
65	10,0	10,0	2,302
100	3,4	29,470	3,380

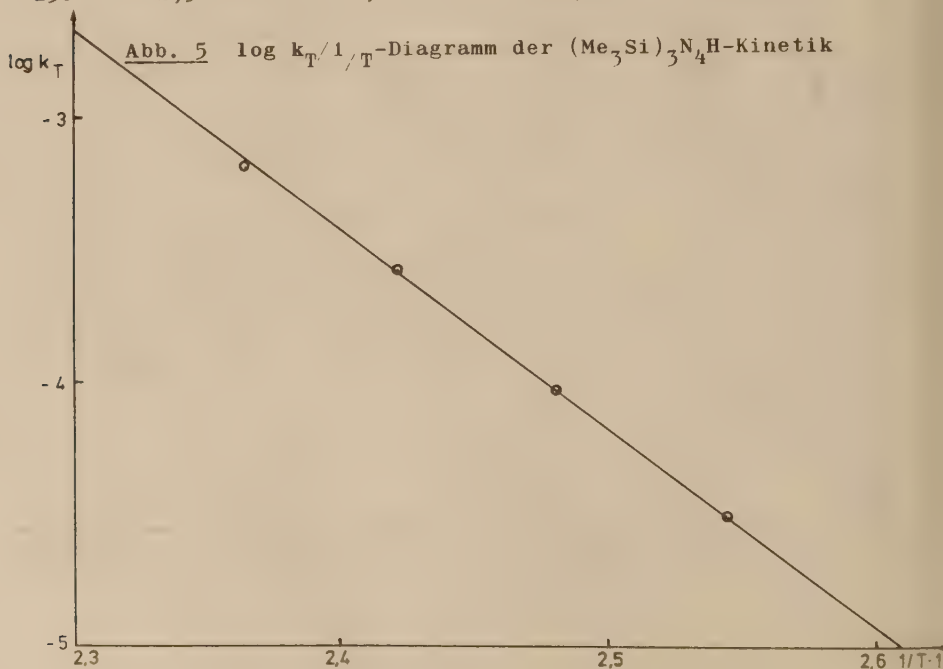
$$k_1^{150} = 38,46 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 64,10 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 18,0 \text{ min} = 1080 \text{ sec}$$

Ergebnis:

1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen, zerfällt nach 1.Ordnung

t (°C)	1/T (K ⁻¹)	k _T (sec ⁻¹)	log k _T	t _{1/2} (min)
120	2,544 · 10 ⁻³	3,10 · 10 ⁻⁵	- 4,5086	372,7
130	2,481 "	9,09 "	- 4,0414	127,1
140	2,421 "	26,04 "	- 3,5836	44,4
150	2,364 "	64,10 "	- 3,1931	18,0



Aus dem Diagramm $\log k_T / 1/T$ ergibt sich für das 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen der Wert $c = -7300$

$$E_A = 33,38 \text{ kcal/mol} = 139,66 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Für } T = 413 \text{ K} = 140^\circ\text{C} \quad k_1^{140} = 26,04 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}; \quad \log k_1^{140} = -3,5836$$

$$\log A = 14,09$$

$$\Delta H^\ddagger = 32,56 \text{ kcal/mol} = 136,23 \text{ kJ/mol}$$

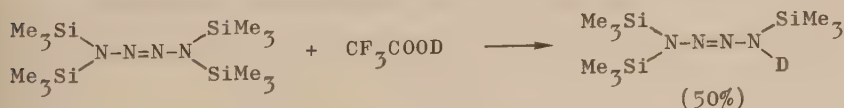
$$\Delta S^\ddagger = 3,34 \text{ cal/mol} = 12,97 \text{ J/mol}$$

$$\Delta G^\ddagger = 31,18 \text{ kcal/mol} = 130,46 \text{ kJ/mol}$$

Versuch 9: Darstellung von deuteriertem 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{ND}(\text{SiMe}_3)$

Die Darstellung erfolgt wie im Falle von Versuch 6b. Als Deuterierungsmittel wird deuterierte Trifluoressigsäure verwendet. Da der D/H-Austausch sehr schnell erfolgt (z.B. durch Wasserhäute an den Glaswänden), müssen alle Darstellungsschritte in deuterierten Apparaturen durchgeführt werden. Hierzu werden in die Apparatur einige Tropfen D_2O eingefüllt, das schwere Wasser wird eingefroren und die Apparatur wird auf HV evakuiert. Dann läßt man auftauen und erhitzt von außen mit einer Fächelflamme, so daß sich das D_2O über die ganze Apparatur verteilt und ein H/D-Austausch stattfinden kann. Im noch heißen Zustand wird das Wasser (D_2O , H_2O , DHO) wieder abkondensiert. Dieser Vorgang wird drei bis viermal wiederholt. Anschließend werden 5 mmol Tetrakis(trimethylsilyl)-tetrazen mit 6,25 mmol CF_3COOD umgesetzt (vgl. Versuch 6b). Das erhaltene Tetrazengemisch wird zweimal am Fiffi destilliert und die $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{D}$ -Hauptfraktion massenspektrometrisch untersucht. Als Molekülpeakverhältnis von deuteriertem und nicht-deuteriertem TrST (277/276) wurde massenspektroskopisch 1,2 : 1 gemessen. Dies entspricht einem Gemisch von 55% deuteriertem zu 45% nicht-deuteriertem Tris(trimethylsilyl)tetrazen.

Ergebnis:



Versuch 10: Kinetik des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{ND}(\text{SiMe}_3)$

Das eingesetzte, zu 55% deuterierte Tris(trimethylsilyl)tetrazen war noch mit 25% 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen und 15% Tetraakis(trimethylsilyl)tetrazen verunreinigt. Es wurde ein 1 m deuterierte TrST-Lösung in Benzol bei 129°C erhitzt.

t(min)	$c_{\text{TrST}}(-\text{D})$	$\frac{c_0}{c_{\text{TrST}}}$	$\ln \frac{c_0}{c_{\text{TrST}}}$
56	69,7	1,434	0,361
160	43,0	2,325	0,844
265	32,9	3,039	1,111
401	16,5	6,060	1,802
482	10,5	9,524	2,253
606	6,5	15,384	2,733

Parallelversuch mit 1 m H-TrST-Lösung

t(min)	$c_{\text{TrST}}(-\text{H})$	$\frac{c_0}{c_{\text{TrST}}}$	$\ln \frac{c_0}{c_{\text{TrST}}}$
56	74,0	1,351	0,301
160	41,5	2,409	0,879
265	29,5	3,390	1,220
401	16,4	6,097	1,808
482	10,1	9,901	2,292
606	6,0	16,666	2,813

$$k_1^{129} = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} = 7,91 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

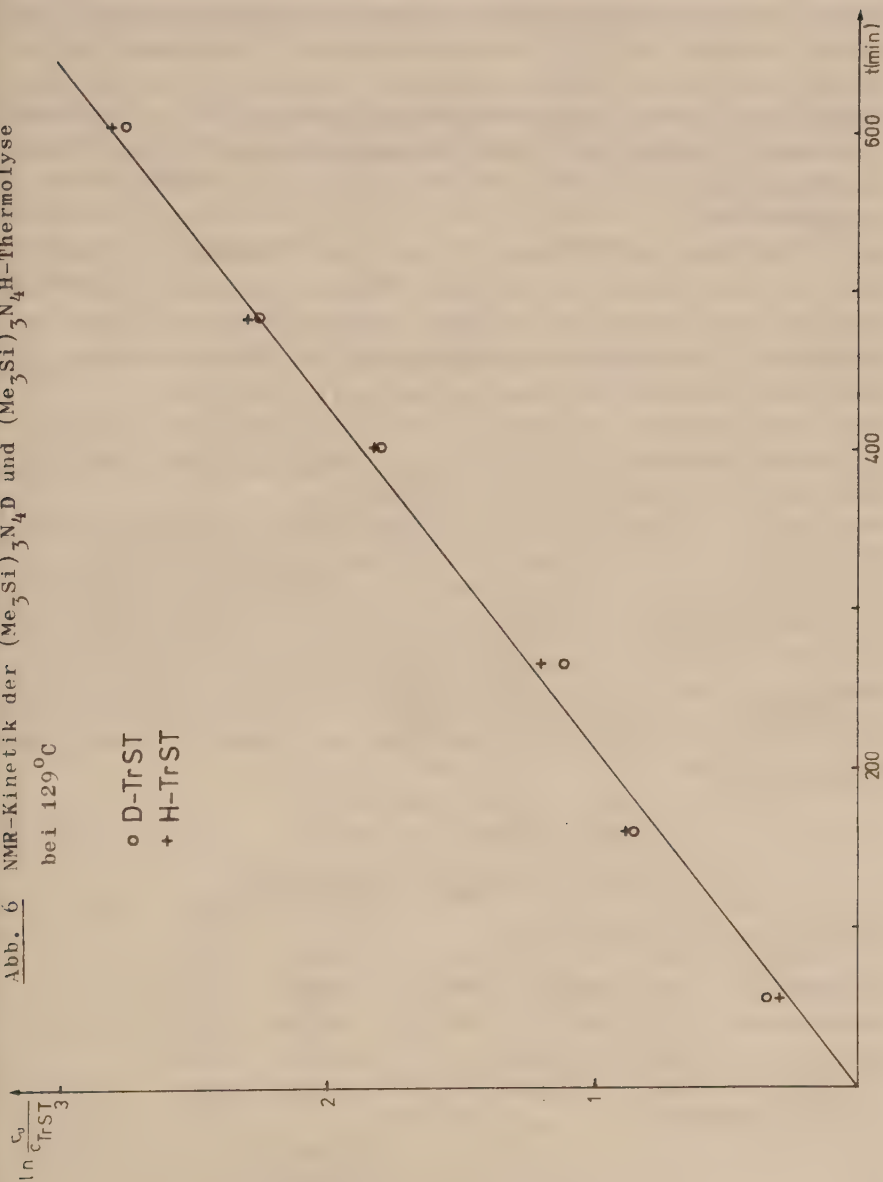
$$t_{1/2} = 146,0 \text{ min} = 8761 \text{ sec}$$

(siehe Graphik 6)

Ergebnis:

Es ist kein Unterschied in der Zerfallsgeschwindigkeit von H- und D-Tris(trimethylsilyl)tetrazen festzustellen. Dies bedeutet, daß beim Zerfall wohl keine H(bzw. D)-Wanderung auftritt.

Abb. 6 NMR-Kinetik der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{D}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ -Thermolyse
bei 129°C



Versuch 11: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen
durch Methanololyse von Tris(trimethylsilyl)tetrazen

2,76 g (10,0 mmol) 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen werden in einen Zweihalskolben mit Tropftrichter eingewogen und mit 10 ml Pentan verdünnt. Bei 5°C werden 35 ml einer 1 m Methanol-Pentan-Lösung unter Rühren langsam zugetropft. Nach ca. einer halben Stunde beginnt ein weißer Niederschlag auszufallen, der als Ammoniumazid identifiziert wird (IR-spektroskopisch). Nach 2 Stunden Reaktionszeit bei 5°C ist alles Tris(trimethylsilyl)tetrazen methanolysiert.

Das ^1H -NMR-Spektrum in Pentan liefert ein Signal bei 11,2 Hz (fast mit dem Signal der Ausgangsverbindung identisch: 11,0 Hz), das dem neugebildeten $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ zugeordnet wurde und ein Signal bei 3,0 Hz, das dem Me_3SiOMe entspricht (Vergleich mit authentischer Probe).

Das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol liefert ein Signal bei 16,0 Hz (Ausgangsverbindung: 18,7/6,0 Hz, 2:1) und ein Signal von etwa gleicher Intensität bei 3,7 Hz (Me_3SiOMe).

Man läßt den voluminösen weißen Niederschlag sich absetzen und pipettiert die überstehende klare Lösung vorsichtig ab. Bei 15°C/50 Torr wird das Pentan, Me_3SiOMe und überschüssiges Methanol sofort abdestilliert. Im Fiffi bei 15-20°C/ HV destilliert dann das 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen als klare, farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute beträgt 0,92 g (4,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ (45% d.Th.). Fp. 3-5°C.

$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Si}_2$ (204,4)	C	H	N
Ber.	35,25	9,84	27,40
Gef.	35,82	9,85	27,40

Mol.-Masse massenspektrometrisch: 204

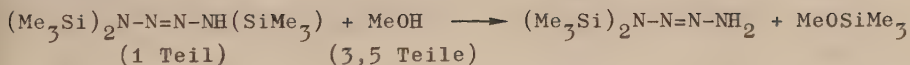
^1H -NMR (iTMS, Hz, Tieffeld)

Lösungsm.:	Benzol	Pentan	Ether
Chem.Versch.:	16,0	11,2	10,8

IR-Spekt.: vgl.allgem.Teil

MS: vgl. Anhang

Ergebnis:



Bemerkung: Es ist notwendig, mit einem 3,5-fachen Überschuß an Methanol zu arbeiten, da bei geringerem Überschuß oder stöchiometrischen Mengen, das Tris(trimethylsilyl)tetrazen nicht vollständig methanolisiert wird und man das Tris(trimethylsilyl)tetrazen nicht vollständig vom 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen trennen kann.

Versuch 12: Kinetik der thermischen Umlagerung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen

Erhitzt man eine verdünnte Benzol- od. Pentan-Lösung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (0,1 m) eine Stunde auf 100°C, so liefert das ¹H-NMR-Spektrum in Benzol ein neues Signal bei 8,5 Hz, Das Signal der Ausgangsverbindung (16,0 Hz) ist verschwunden. Es entsteht kein N₂ bei der Thermolyse. Die neue Substanz wurde als das isomere 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen identifiziert. (Isolierung, Analysen, physik.Eigensch.: vgl. Versuch 17). Die Umlagerung wurde in 0,1 m Benzol-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

1) 94°C

a)			b)		
t(min)	c _{a-BST}	$\ln \frac{c_o}{c_{a-BST}}$	t(min)	c _{a-BST}	$\ln \frac{c_o}{c_{a-BST}}$
8	56,1	0,578	3	78,2	0,246
15	37,5	0,981	6	64,3	0,442
23	24,2	1,420	9	53,7	0,622
31	17,4	1,750	14	36,4	1,010
39	10,7	2,370	19	28,5	1,255
			24	23,4	1,452

$k_1^{94} = 106,4 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$
 $t_{1/2} = 10,8 \text{ min} = 649 \text{ sec}$

2) 76°C

t(min)	c _{a-BST}	$\ln \frac{c_o}{c_{a-BST}}$
30	67,0	0,400
60	44,1	0,818
90	30,0	1,204
125	19,0	1,660
215	7,0	2,659

$$k_1^{76} = 22,0 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 52,5 \text{ min} = 3150 \text{ sec}$$

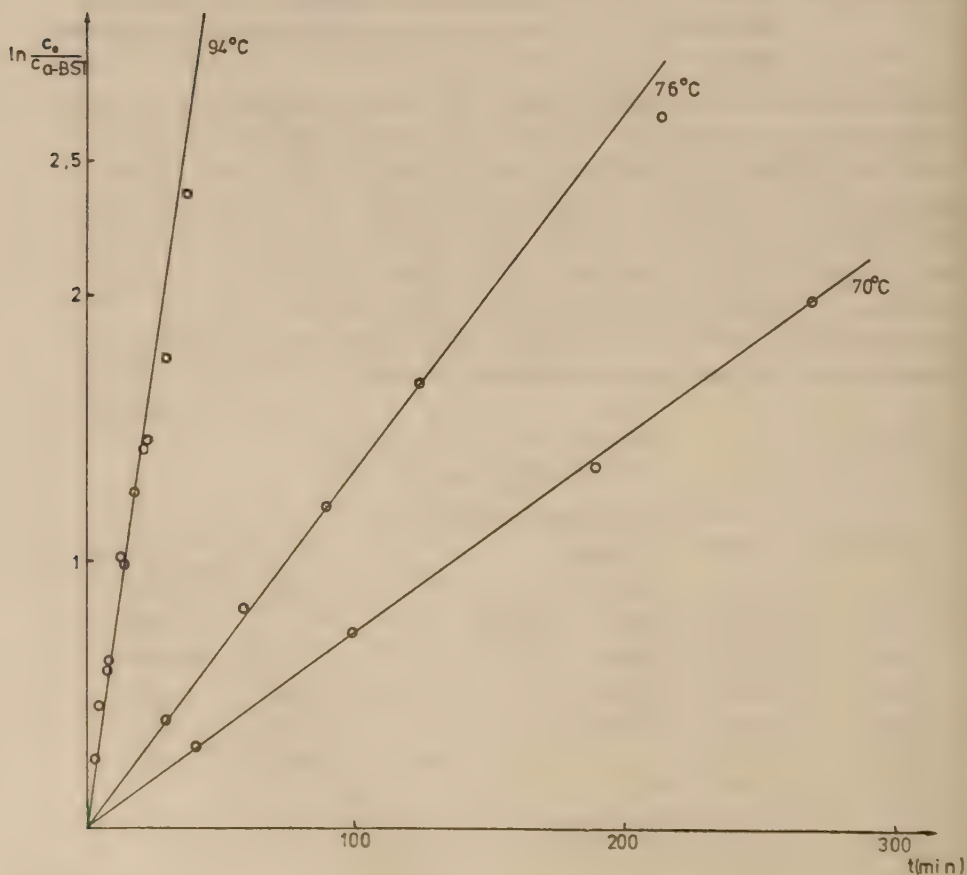
3) 70°C

t(min)	c _{a-BST}	$\ln \frac{c_o}{c_{a-BST}}$
41	73,9	0,302
100	48,8	0,720
191	26,1	1,343
271	14,5	1,931

$$k_1^{70} = 12,16 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 94,95 \text{ min} = 5697 \text{ sec}$$

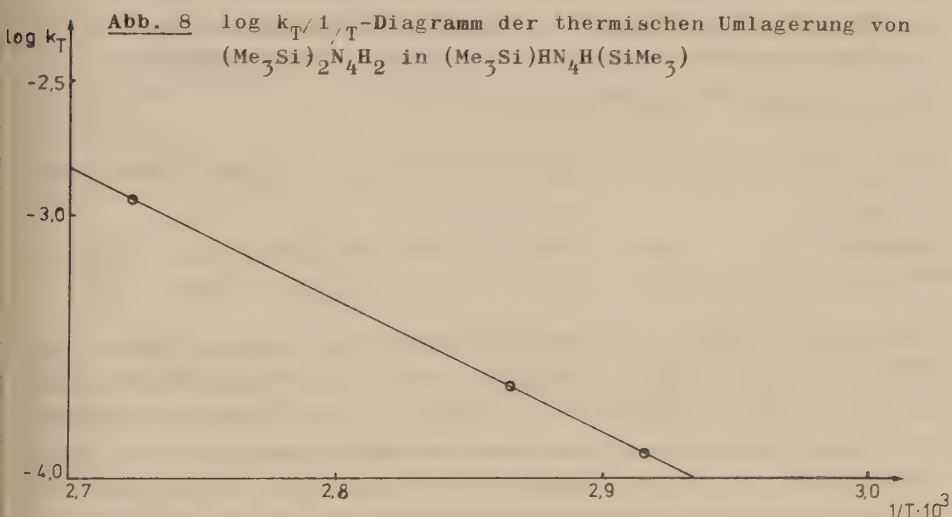
Abb. 7 NMR-Kinetik der thermischen Umlagerung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ in $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$



Ergebnis:

Die Umlagerung $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{Me}_3\text{SiNH}-\text{N}=\text{N}-\text{NHSiMe}_3$ erfolgt nach 1. Ordnung.

t ($^{\circ}\text{C}$)	$1/T$ (K^{-1})	k_T (sec^{-1})	$\log k_T$	$t_{1/2}$ (min)
70	$2,9154 \cdot 10^{-3}$	$12,16 \cdot 10^{-5}$	-3,9150	94,95
76	$2,8650 \cdot 10^{-3}$	$22,00 \cdot 10^{-5}$	-3,6575	52,50
94	$2,7248 \cdot 10^{-3}$	$106,84 \cdot 10^{-5}$	-2,9713	10,80



Aus dem Diagramm $\log k_T / 1/T$ ergibt sich für die Umlagerung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen folgender c -Wert: -5086,2

$$E_A = 23,26 \text{ kcal/mol} = 97,32 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Für } T = 367 \text{ K} = 94^{\circ}\text{C}; k_1^{94} = 106,84 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}, \log k_1^{94} = -2,9713$$

$$\log A = 10,92$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 22,50 \text{ kcal/mol} = 94,10 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -10,9 \text{ cal/mol} = -45,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^{\ddagger} = 26,50 \text{ kcal/mol} = 110,90 \text{ kJ/mol}$$

Versuch 13: Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen

a) Reinsubstanz, 40°C

Die Thermolyse von reinem 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen erfolgte sowohl in am HV abgeschmolzenen NMR-Röhrchen als auch in einem Kolben an der HV-Apparatur.

- 1) Im ersten Falle wurden 2 NMR-Rohre mit je 0,24 g (1,18 mmol) frisch destilliertem 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen gefüllt, am HV abgeschmolzen und bei 40°C erhitzt.

Das erste NMR-Röhrchen lieferte nach 45 Min. ein ^1H -NMR-Spektrum mit breiten Signalen (schlechte Auflösung in Reinsubstanz). Deshalb wurde dieses Rohr aufgebrochen (es wurde keine N_2 -Bildung festgestellt) und das Thermolysegemisch mit Benzol verdünnt. Man erhielt folgendes ^1H -NMR-Spektrum:

^1H -NMR (Bz, Hz, Tieffeld)	16,0	18,7/6,0	8,5	5,5	2,7	-	-3,5
Flächenverh.: (rel)	3,74	12,48	0,50	5,93	1,26	-	3,88
	-	2:1	-	-	-		
Zuordnung:	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	a)	Me_3SiN_3
Mol% nach 45 Min.	13,5	29,9	1,8	21,3	9,1	30,4	27,9

Abkürzungen: a-BST = 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen, TrST = 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)tetrazen, s-BST = 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen, BSA = Bis(trimethylsilyl)amin, MSA = Trimethylsilylamin.

Bemerkung: a) entspricht der Summe der gebildeten Amine $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und Me_3SiNH_2 ; letzteres kondensiert allmählich zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und NH_3 oder kann die Ausgangssubstanz silylieren.

Die Thermolyseprodukte wurden im Vergleich mit authentischen Proben identifiziert.

Das zweite NMR-Rohr wurde über einen längeren Zeitraum erhitzt. Nach den angegebenen Zeiten wurde jeweils ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.

Wegen der relativ schlechten Auflösung in Reinsubstanz (ohne Lösungsmittel) sind die angegebenen Mol% mit einem gewissen Fehler behaftet.

¹ H-NMR (ohne LM, Hz)	11,5	12,0	?	5,0	3,0		16,0
Zuordnung:	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	$\sum_{MSA}^{BSA}$	Me_3SiN_3
Mol% nach t(min):							
0	100	-	-	-	-	-	-
15	50	16,7		5,5	14,4	19,9	24,4
45	16,3			14,1	15,2	29,3	32,6
90	-	33,9		26,4	9,5	35,9	37,0
420	-	32,5		33,5	-	33,5	35,5
4680	-	9,9		56,8	-	56,8	56,8

In beiden Röhrchen hatte sich ein voluminöser weißer Niederschlag gebildet. Die überstehende Thermolyselösung wurde abfiltriert und der Niederschlag mehrmals mit Pentan gewaschen und dann getrocknet. Er wurde durch IR-Spektrum und Analyse als Ammoniumazid identifiziert.

IR: $\text{VN-N-N}_{\text{as}}$ 2020 cm^{-1} (Lit: 2030 cm^{-1})²⁷⁾

N_4H_4 N

Ber. 93,33

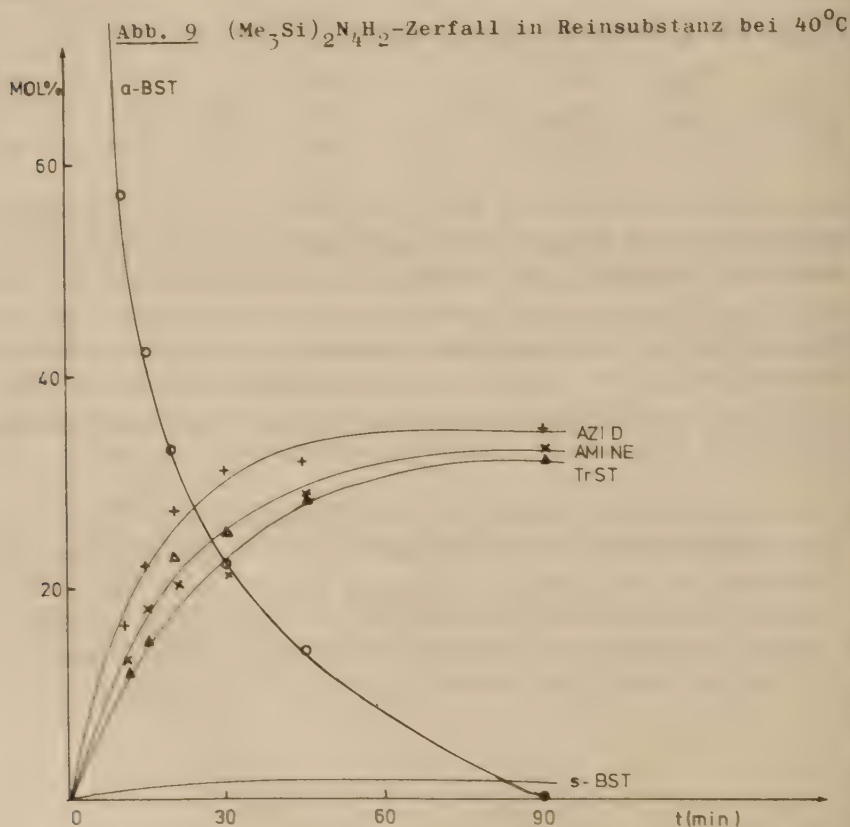
Gef. 85,41

Bemerkung: Das Auftreten des 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazens konnte in diesem Versuch nicht festgestellt werden, da wegen der schlechten Auflösung und der prozentual geringen Menge des Tetrazens (ca. 2%) dieses im ¹H-NMR-Spektrum nicht zu sehen war. Das gebildete Tris(trimethylsilyl)tetrazen verschwindet unter den Versuchsbedingungen (basisches Milieu?) relativ rasch. Reines Tris(trimethylsilyl)tetrazen zerfällt bei 40°C nur äußerst langsam, bei RT kann man es monatelang unzersetzt aufbewahren.

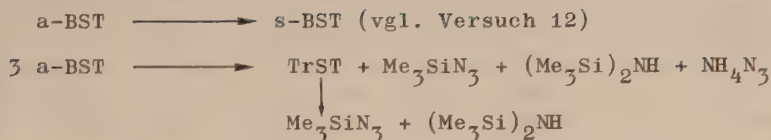
- 2) Im zweiten Falle wurde 0,04 g (0,20 mmol) frisch destilliertes 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in ein kleines Kölbchen gefüllt, das mit der HV-Apparatur verbunden ist. Es wurde auf 40°C erhitzt, und in den angegebenen Zeitabständen wurde jeweils eine sehr kleine Probe der thermolysierenden Substanz entnommen und in Benzol gelöst und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H-NMR}$ (Bz, Hz, Tieffeld)	16,0	18,7/6,0	8,5	5,5	2,7	3,5
Flächenverh. (rel)	-	2:1	-	-	-	-
Zuordnung:	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	Σ BSA MSA
Mol% nach t(min)						
0	100	-	-	-	-	-
11	61,9	13,1	0,9	3,2	10,6	13,8
20	35,5	25,4	1,4	5,9	8,8	14,7
30	24,4	28,1	1,7	8,5	12,3	20,8
45	15,5	31,0	1,6	10,2	12,9	23,1
						39,2

Der Anteil an Aminen scheint etwas gering gegenüber dem Me_3SiN_3 -Anteil; es wäre möglich, daß das leichtflüchtige Me_3SiNH_2 teilweise in der Gasphase vorlag und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht quantitativ erfaßt wurde. Ein NH_4N_3 -Niederschlag wurde ebenfalls beobachtet.



Ergebnis:



b) Verschieden konzentrierte Lösungen bei RT

In 5 NMR-Rohren wurden Benzollösungen von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen von verschiedener Konzentration eingefüllt und am HV abgeschmolzen. Die Versuchsrohre wurden dann bei RT stehengelassen und nach gewissen Zeitabständen wurden ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

Bei den Proben mit kleinerer Konzentration wurde nur ein geringer Niederschlag von NH_4N_3 beobachtet, der aber bei den Proben 3) und 4) und speziell bei 5) wesentlich größer war.

1) 0,10 m Benzollösung

¹ H-NMR (Bz, Hz, 16,0	18,7/6,0	8,5	5,5	2,7				-3,5
Tiefelfeld)								
Zuordnung:	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	Σ BSA	MSA	Me ₃ SiN ₃
Mol% nach t(Std)								
0	100	-	-	-	-	-	-	-
48	82,8	1,6	10,2	1,7	1,7	3,4		5,4
190	43,2	5,9	26,0	6,4	7,4	13,8		23,6
210	37,7	6,9	27,9	7,5	8,5	16,0		28,7
260	21,2	9,0	24,0	11,1	13,3	24,4		36,9
450	-	9,1	31,8	22,2	12,3	34,5		52,8

2) 0,22 m Benzollösung

Mol% nach t(Std)								
0	100	-	-	-	-	-	-	-
18	83,3	1,4	10,5	0,8	1,6	2,4		4,9
43	73,0	1,1	14,9	1,7	5,5	7,2		12,0
138	21,7	6,7	25,5	14,5	14,5	29,0		41,5
168	8,7	7,1	23,5	20,3	21,5	41,8		52,3
210	1,1	6,6	26,8	23,4	14,7	38,1		63,3
280	-	6,0	21,6	31,9	12,5	44,4		62,3

3) 0,30 m Benzollösung

	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	$\Sigma \frac{BSA}{MSA}$	Me_3SiNH_2
Mol% nach t(Std)							
0	100	-	-	-	-	-	-
90	39,7	9,8	21,3	7,4	9,7	17,1	24,1
140	10,4	13,6	21,8	19,2	14,7	33,9	41,5
160	2,7	13,0	21,6	21,7	13,0	34,7	55,7

4) 0,50 m Benzollösung

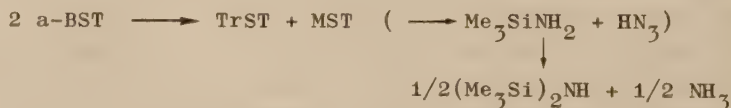
	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	$\Sigma \frac{BSA}{MSA}$	Me_3SiNH_2
Mol% nach t(Std)							
0	100	-	-	-	-	-	-
18	79,6	5,3	4,9	0,7	4,5	5,2	9,1
38	13,0	9,6	10,0	14,4	31,4	45,8	64,4
160	-	6,5	7,2	50,2	8,2	58,4	58,2

5) 1,10 m Benzollösung

	a-BST	TrST	s-BST	BSA	MSA	$\Sigma \frac{BSA}{MSA}$	Me_3SiNH_2
Mol% nach t(Std)							
0	100	-	-	-	-	-	-
19	2,9	12,9	5,2	20,6	38,9	59,5	64,9
115	-	11,2	5,1	45,5	7,1	52,6	58,1

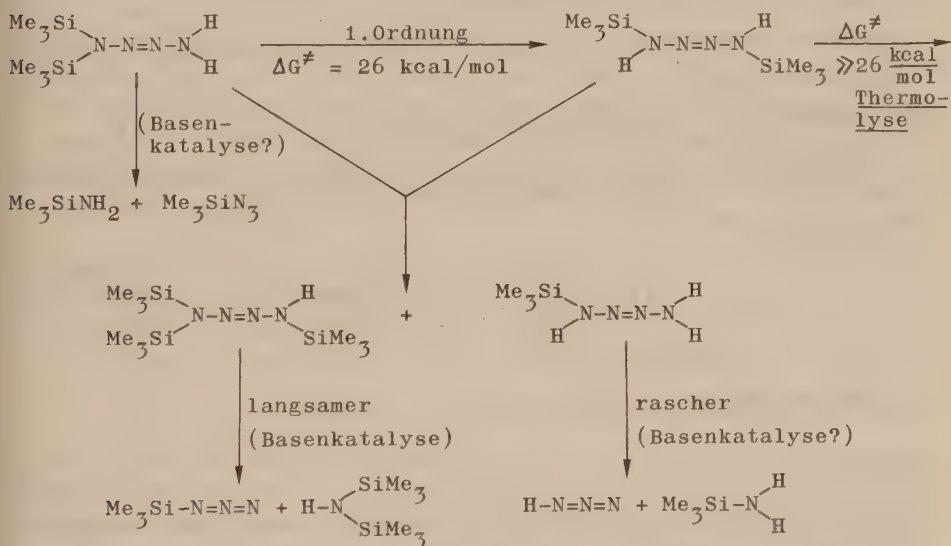
Ergebnis:

Die starke Abhängigkeit der Ausbeuten des nach 1. Ordnung entstehenden 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazens und der übrigen Produkte von der 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen-Konzentration spricht für eine Bildung letzterer Produkte nach höherer Ordnung. Aus der relativ hohen Anfangskonzentration von Me_3SiNH_2 geht hervor, daß dieses Amin als Primärprodukt auftritt und das $(Me_3Si)_2NH$ zunächst aus der Kondensation von Me_3SiNH_2 entsteht, z.B. nach



(Später bildet sich $(Me_3Si)_2NH$ dann auch aus dem Zerfall von Tris-(trimethylsilyl)tetrazen.)

Möglicherweise erfolgt, da 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wohl ein gutes Silylierungsmittel ist, sich selbst aber zum Unterschied von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (Versuch 16) nicht silylieren läßt, diese Reaktion auf dem Wege über 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen:



In einem unabhängigen Versuch wurde festgestellt, daß Ammoniak schon bei Raumtemperatur mit Trimethylsilylazid zu Trimethylsilylamin und Stickstoffwasserstoffsäure reagieren kann. (Letztlich entsteht $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$, Me_3SiN_3 und NH_4N_3). Außerdem dürfte der basenkatalysierte Zerfall von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen eine Rolle spielen (vgl. Versuch 14). Als Base kann insbesondere Trimethylsilylamin wirken (bei Tetrazenen und Aziden ist die Basizität schwächer ausgeprägt).

Versuch 14: Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Trimethylamin in Benzol bei RT

0,12 g (0,59 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,6 ml Benzol gelöst und in ein NMR-Rohr gefüllt (1 m Lösung), dann wurden 0,035 g (0,59 mmol) über Natrium getrocknetes Trimethylamin auf die Lösung kondensiert, am HV wurde abgeschmolzen und bei RT reagieren gelassen.

^1H -NMR-Spektren, nach verschiedenen Zeiten aufgenommen, lieferten folgendes:

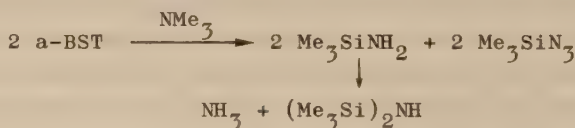
^1H -NMR (Bz, Hz, 18,7/6,0 16,0 8,5 5,5 2,7 -3,5
Tiefeld)

Zuordnung	TrST	a-BST	s-BST	BSA	MSA	Me_3SiN_3
Mol% nach t(Std)						
0	-	100	-	-	-	-
1	1,5	52,3	1,3	14,6	16,6	43,0
2	1,9	25,1	1,9	25,2	23,8	66,3
6	2,6	2,4	2,3	37,7	29,3	78,1

Das Trimethylamin lag unverändert vor (124 Hz)

Ergebnis:

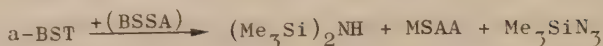
Die Umlagerung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen und die Silylierung zu Tris(trimethylsilyl)tetrazen treten nur zu geringem Anteil auf. Als Hauptzerfall tritt der wesentlich schneller ablaufende basenkatalysierte Zerfall ein:



Versuch 15: Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ in Benzol bei RT

0,033 g (0,162 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,5 ml Benzol gelöst (0,3 m Lösung), in ein NMR-Rohr eingefüllt und mit 0,019g(0,162 mmol) Trimethylsilyl-dimethylamin umgesetzt. Es wurde bei RT reagieren gelassen.

Ergebnis:



Die Thermolyse wird offenbar nicht beschleunigt. Da die TrST-Ausbeute erhöht ist, entsteht dieses wohl auch durch direkte Silylierung von a-BST. Produkte der a-BST-Thermolyse werden ebenfalls silyliert.

Versuch 17: Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen

a) Durch Isomerisierung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen

1,02 g (5,00 mmol) frisch destilliertes 1,1-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen wurden in 50 ml Pentan gelöst und in ein Bombenrohr gefüllt, das am HV abgeschmolzen wurde. Es wurde 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Das anschließend aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum lieferte ein neues Signal bei 9,0 Hz. Es entstand kein N₂ bei der Reaktion. Das Lösungsmittel wurde abkondensiert und das gebildete isomere 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen im Fiffi bei 10°C/HV destilliert. Man erhielt 0,92 g (4,51 mmol = 90% d.Th.) der farblosen Flüssigkeit. Kp. 10°C/HV, Fp. -2°-0°C.

C ₆ H ₂₀ N ₄ Si ₂ (204,4)	C	H	N
Ber.	35,25	9,84	27,40
Gef.	36,30	10,31	27,88

Mol.Masse massenspektrometrisch: 204

¹H-NMR (iTMS), Hz, Tieffeld)

Lösungsm.: Benzol Pentan Et₂O

Chem.Versch.: 8,5 9,0 8,5 NH: 359 Hz (= 5,983 ppm)

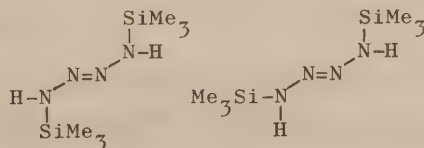
MS: vgl.Anhang

IR: Raman-Sp.: vgl.allgemeinen Teil

Das Auftreten von 2 intensiven Banden (1517 und 1488 cm⁻¹) im Bereich der N=N-Doppelbindung im Raman-Spektrum (im IR-Spektrum tritt eine Bande bei 1517 cm⁻¹ auf) ließ uns vermuten, daß evtl. 2 Konformationsisomere des 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazens nebeneinander vorliegen. Durch Teilthermolyse (ein Isomeres sollte

schneller zerfallen als das andere) oder durch Photolyse wollten wir ein Isomeres zerstören (oder seine Konzentration verringern), um dann im Raman-Spektrum eventuell nur mehr eine Bande im Doppelbindungsbereich zu finden.

Beide Versuche ließen keinerlei Unterschiede in der Intensität der beiden Banden erkennen. Möglicherweise gehen die beiden Banden auf Konformationsisomere zurück: :



Tieftemperatur ^1H -NMR-Spektren bis -60°C aufgenommen, ließen keine Signalverbreiterung oder Aufspaltung erkennen.

b) Durch Protolyse von Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen mittels Trifluoressigsäure

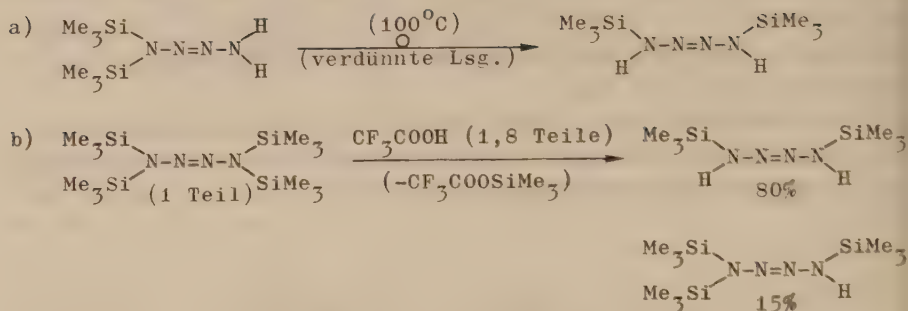
Wie bei den Versuchen 1 und 6b kann man diese Methode auch zur Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen verwenden. Ein Molverhältnis $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4/\text{CF}_3\text{COOH}$ von 1:1,8 ist optimal.

6,96 g (20,00 mmol) Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen in 50 ml CH_2Cl_2 wurden an einem Gabelstück mit 3,67 g (36,00 mmol) Trifluoressigsäure in 30 ml CH_2Cl_2 bei -78°C zusammengegeben. Bei leichtem Vakuum wurde unter Rühren langsam auf RT auftauen gelassen.

Das ^1H -NMR-Spektrum, in Benzol aufgenommen, lieferte folgende Produktaufteilung: 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen (80%), Tris(trimethylsilyl)tetrazen (15%), Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen (5%) sowie den Ester $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$.

Das Lösungsmittel und der Ester wurden in eine Falle kondensiert, der Rückstand wurde über eine kleine Kolonne am HV destilliert. Ab $10^\circ\text{C}/\text{HV}$ destillierte das 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen als farblose Flüssigkeit über. Man erhielt 2,2 g (10,8 mmol = 54,0% d.Th.) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen.

Ergebnis:



Versuch 18: Photolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen

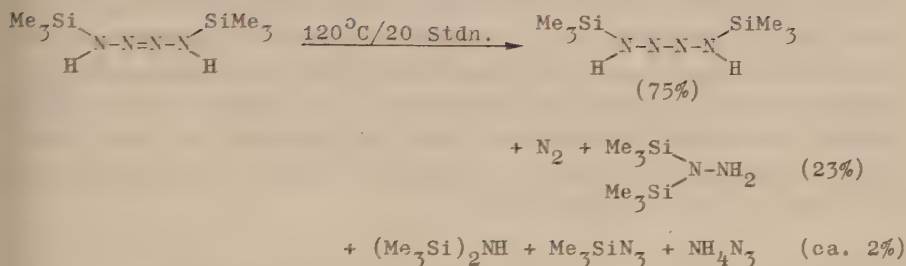
Reines 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurde in einem Röhrchen 45 Min. im UV-Licht ($3500 \text{ \AA} = 28550 \text{ cm}^{-1}$) bestrahlt. Dann wurde ein Raman-Spektrum in CCl_4 aufgenommen. Es wurde keine Intensitätsabnahme bei einer der beiden Banden ($1517, 1488 \text{ cm}^{-1}$) festgestellt. Man bestrahlte noch weitere 2 Stunden bis eine leichte Trübung des 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazens eintrat, dann wurde erneut ein Raman-Spektrum in CCl_4 aufgenommen. Auch diesmal ließ sich keine Veränderung der beiden Banden beobachten.

Versuch 19: Teiltermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen

0,61 g (3,0 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 20 ml Pentan gelöst und in einem Bombenrohr 20 Stunden bei 120°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum sind 75% 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen unzersetzt geblieben. Es bildeten sich hauptsächlich N_2 und 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$ (ca. 90% bezogen auf zerfallenes 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen) neben etwas $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$, Me_3SiN_3 und NH_4N_3 .

Die gebildeten Zerfallsprodukte wurden abdestilliert und das unzersetzt gebliebene 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurde bei 10°C , HV destilliert. Das anschließend aufgenommene Raman-Spektrum in CCl_4 zeigte keine Veränderung der beiden Banden im Doppelbindungsgebiet.

Ergebnis:



Versuch 20: Vollständige Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen in Benzol bei 140°C

0,033 g (0,405 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,7 ml Benzol (0,80 m Lösung) gelöst und in ein NMR-Rohr gefüllt, das am HV abgeschmolzen wurde. Es wurde 14 Stdn. auf 140°C erhitzt. Man beobachtete einen weißen Niederschlag, der als NH_4N_3 identifiziert wurde (IR-Spektrum); eventuell besteht er auch zu geringem Anteil aus $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$. Laut Analyse enthält er 87,3% N_2 . Der beim Zerfall entstandene Stickstoff wurde getöplert (0,29 mmol = 71,6%).

Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte folgende Signale, die durch Vergleich mit Signalen authentischer Proben zugeordnet wurden (auch IR-spektroskopischer Vergleich).

^1H -NMR (Bz, Hz, Tieffeld)	7,2	5,5	4,0	-3,5
--------------------------------------	-----	-----	-----	------

Zuordnung:	a-BSH	BSA	s-BSH	$\Sigma\text{a/s-BSH}$	Me_3SiN_3
------------	-------	-----	-------	------------------------	---------------------------

Mol% silylierte

Verbindung	20,5	44,0	23,7	44,2	23,6
------------	------	------	------	------	------

pro 100 mol s-BST:

a-BSH = 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin, s-BSH = 1,4-Bis(trimethylsilyl)hydrazin, BSA = Bis(trimethylsilyl)amin.

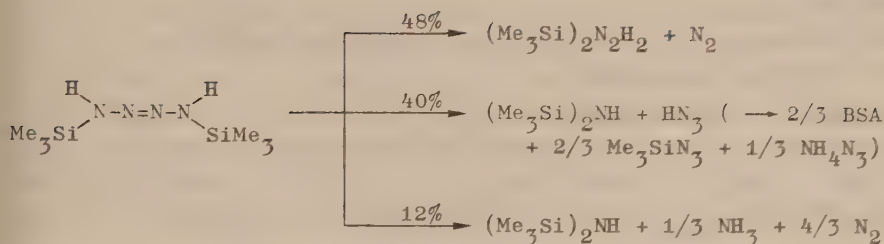
Durch längeres Erhitzen nimmt der Anteil an 1,4-Bis(trimethylsilyl)hydrazin auf Kosten von 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin zu (Isomerisierung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin). 1,1-Bis(trimethylsilyl)hydrazin ist somit wohl Primärprodukt. Tris(trimethylsilyl)hydrazin wird nicht beobachtet.

Um sämtliche Thermolyseprodukte (silylierte und nicht silylierte) in einer Analytik erfassen zu können, wurde das Thermolysegemisch hydrolysiert ($2n\text{-H}_2\text{SO}_4$), die Stickstoffwasserstoffgrundkörper aufgetrennt und quantitativ bestimmt (vgl. Arbeitsmethoden). Hierzu wurden 5 Proben von 1 m Benzollösungen von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen in kleinen Bombenrohren oder NMR-Röhrchen bei 140°C thermolysiert und anschließend hydrolysiert. Folgende Stickstoffwasserstoff- und N_2 -Werte wurden erhalten:

Probe:	1	2	3	4	5	
<u>eingesetzt:</u>						
mmol s-BST	0,902	1,690	2,326	1,725	1,654	
mmol N = H	3,608	6,770	9,300	6,899	6,618	
Thermolysezeit (Std.)	26	22	20	24	26	
<u>gefunden:</u>						
mmol N_2	0,658	1,127	1,266	1,250	0,905	
mmol N_2H_4	0,469	0,782	0,948	0,878	0,635	
mmol NH_3	0,409	0,791	1,571	0,708	1,013	
mmol HN_3	0,275	0,677	0,958	0,630	0,777	
= mmol N (insgesamt)	3,488	6,640	8,873	6,854	6,426	
= mmol H (insgesamt)	3,378	6,178	9,463	6,266	6,360	Mittelwert:
Mol% N_2	72,9	66,7	54,5	72,2	54,7	64
Mol% N_2H_4	52,0	46,3	40,7	50,7	38,4	46
Mol% NH_3	45,4	46,8	67,5	40,9	61,2	52
Mol% HN_3	30,5	40,0	41,2	36,4	47,0	39
						= 389,0 mmol N
						= 378,6 mmol H

Ergebnis:

Die Ausbeuten an silylierten und nicht silylierten Produkten (Differenz aus Mol% silylierten und hydrolysierten Produkten) lassen sich folgendermaßen interpretieren: Es entstehen bei der Thermolyse: N_2 , $1,1\text{-(Me}_3\text{Si)}_2\text{N}_2\text{H}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{NH}$, Me_3SiN_3 , NH_3 , HN_3 und möglicherweise etwas N_2H_4 (aus $\text{NH}_3 + (\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{N}_2\text{H}_2 \longrightarrow (\text{Me}_3\text{Si)}_2\text{NH} + \text{N}_2\text{H}_4$). Die Thermolyse läßt sich durch folgende Summengleichungen beschreiben:



Aus den Gleichungen berechnen sich folgende %uale Produktausbeuten:

48% N_2H_4 (gef. 46%), 64% N_2 (gef. 64%), 56% NH_3 (gef. 52%),
40% HN_3 (gef. 39%).

Versuch 21: Konzentrationsabhängigkeit der 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen-Thermolyse

Die 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen Benzol-Lösungen wurden in der unten angegebenen Konzentration in NMR-Röhrchen abgefüllt. Letztere wurden am HV abgeschmolzen. Die Thermolysetemperatur betrug 140°C . Stickstoff wurde durch Töplern bestimmt, die Ausbeuten der silylierten Thermolyseprodukte (1,1- und 1,4-Bis(trimethylsilyl)hydrazin, Bis(trimethylsilyl)amin und Trimethylsilylazid) ^1H -NMR-spektroskopisch. Ammoniumazid konnte nicht quantitativ bestimmt werden, da eine quantitative Abtrennung nicht gelang:

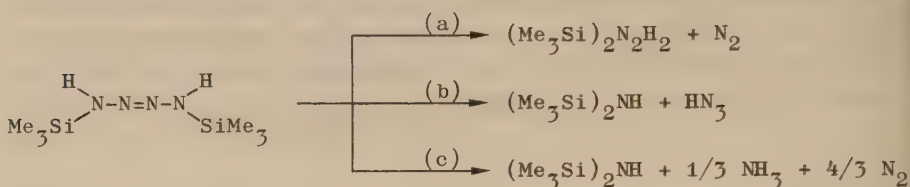
$c_{\text{s-BST}}$ (mmol/ml)	t (Std.)	N_2 (Mol%)	Mol% an silylierten Thermolyseprodukten				
			a-BSH	s-BSH	a/s-BSH	BSA	Me_3SiN_3
0,1 ^{a)}	24	78,0	60,5	7,7	68,2	24,1	15,3
1,0 ^{b)}	14	65,8	28,8	14,7	48,5	38,5	25,8
2,0	12	59,0	26,0	8,3	34,3	46,5	38,3
2,5	8	41,6	15,6	10,6	26,2	52,8	42,2
3,0	5	41,0	16,3	11,6	27,9	54,0	36,2
3,7 ^{c)}	4	22,0	10,3	-	10,3	64,2	51,0

a) Mittelwerte aus 2 Versuchen, b) Mittelwerte aus 6 Versuchen,
c) ohne Lsm.

Tris(trimethylsilyl)hydrazin wurde im ^1H -NMR-Spektrum nicht beobachtet.

Ergebnis:

Mit zunehmender Konzentration nimmt unter den Reaktionen (a), (b), und (c) (vgl. Versuch 20)



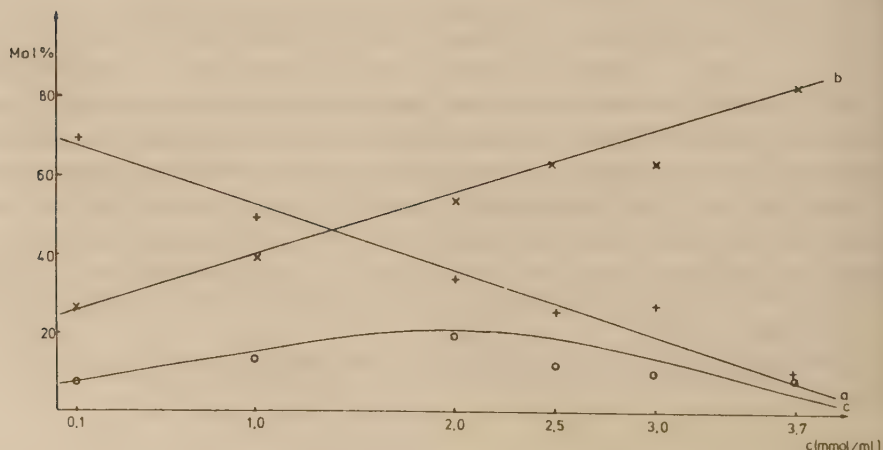
die Reaktion (a) ab, (b) und (c) zu (hiermit übereinstimmend Versuch 19).

Im einzelnen berechnet sich bei Annahme, daß das gefundene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}_2$ dem Gesamthydrazin entspricht, folgendes:

$c_{\text{s-BST}}$ (mmol/ml)	0,1	1,0	2,0	2,5	3,0	3,7
(a)	68	49	34	26	28	10
(b)	25	38	53	62	62	81
(c)	7	13	19	12	10	9

Möglicherweise beruht (a) auf einer Reaktion 1.Ordnung, (b) und (c) auf Reaktionen höherer Ordnung.

Abb. 10 Konzentrationsabhängigkeit der Zerfallsreaktionen (a), (b) und (c) bei der $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$ -Thermolyse



Versuch 22: Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Toluol bei 140°C

0,11 g (0,54 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,4 ml Toluol (1,0 m Lösung) gelöst und in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 18 Stunden erhitzt. Ein weißer NH_4N_3 -Niederschlag wurde beobachtet. 0,33 mmol N_2 wurden getöplert (61,0%).

Das ^1H -NMR-Spektrum in Toluol lieferte folgende Produktausbeuten:

^1H -NMR (Tol, Hz, Tieffeld)	5,6	4,8	2,8		-2,5
Zuordnung:	a-BSH	BSA	s-BSH	$\Sigma a/s\text{-BSH}$	Me_3SiN_3
Mol% an silylierten Verbindungen:	31,8	36,9	23,1	54,9	16,3

Ergebnis:

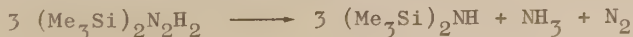
Die Thermolyse von s-BST in Toluol führt zum gleichen Produktverhältnis. Radikalreaktionen sind deshalb wohl auszuschließen.

Versuch 23: Temperaturabhängigkeit des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-tetrazen-Zerfalls

1 m Lösungen von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Benzol wurden auf 140, 160, 180 und 200°C erhitzt. Die ^1H -NMR-Spektren ergaben keine wesentliche Änderung in der Thermolyseproduktaufteilung.

Thermolyse-temp. (°C)	Thermolyse-zeit (Std.)	Mol% silylierter Thermolyseprodukte laut ^1H -NMR-Sp. (Bz, Hz, Tieffeld)				
		7,2	5,5	4,0		-3,5
		a-BSH	BSA	s-BSH	$\Sigma a/s\text{-BSH}$	Me_3SiN_3
140	14	20,5	44,0	23,7	44,2	23,6
160	5	18,3	46,1	24,7	43,0	21,8
180	2	25,2	46,5	18,5	43,7	19,6
200	0,5	32,2	45,8	11,7	43,9	20,5

Bei Temperaturen oberhalb 180°C und langen Reaktionszeiten zerfällt das gebildete Bis(trimethylsilyl)hydrazin in Bis(trimethylsilyl)amin, Ammoniak und N_2 .



Ergebnis:

Eine wesentliche Abhängigkeit der Produktverteilung für die s-BST-Thermolyse ist nicht feststellbar.

Versuch 24: Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

a) Anwesenheit katalytischer Mengen $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

0,090 g (0,44 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,8 ml Ether (0,5 m) gelöst, in ein NMR-Rohr gefüllt und mit 5 mg (0,03 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt. Am HV wurde das Röhrchen abgeschmolzen und 200 Stunden bei 80°C erhitzt. An entstandenem N_2 wurden 0,065 mmol (14,8%) bestimmt.

Das ^1H -NMR-Spektrum, in Ether aufgenommen, lieferte folgende Produktausbeuten:

^1H -NMR (Et_2O , Hz, Tieffeld)	4,0	3,0	0,0		14,0
Zuordnung:	a-BSH	BSA	s-BSH	$\Sigma \text{a/s-BSH}$	Me_3SiN_3
Mol% an silylier- ten Verbindungen:	4,9	37,2	5,0	9,9	53,0

Die Hydrolyse des Thermolysegemischs und dessen analytische Bestimmung (vgl. Arbeitsmethoden) ergab:

N_2	: 0,065 mmol
N_2H_4	: 0,066 mmol
NH_3	: 0,385 mmol (davon 0,030 mmol als $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$)
HN_3	: 0,331 mmol
N	: 1,610 mmol
H	: 1,660 mmol

b) Anwesenheit stöchiometrischer Mengen $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

1) 0,12 g (0,59 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen, in 1 ml Ether (0,5 m) gelöst, wurden in ein NMR-Rohr gefüllt und mit 0,034 g (0,510 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt.

Im abgeschmolzenen Rohr wurde bis zur vollständigen Thermolyse 19 Stunden auf 80°C erhitzt. Es wurden 0,540 mmol (91%) N₂ getöplert. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß sich hauptsächlich 1,1- und 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin (90%) gebildet hatten, Trimethylsilylazid (14 Hz) zu 4%, das Signal von Bis(trimethylsilyl)-amin (3,0 Hz) fällt mit dem vom eingesetzten Lithium-bis(trimethylsilyl)amid (3,3 Hz) zusammen. Die Verbindung dürfte auch nur zu einem geringen Prozentsatz vertreten sein.

Die quantitative Bestimmung der hydrolysierten Thermolyseprodukte ergab:

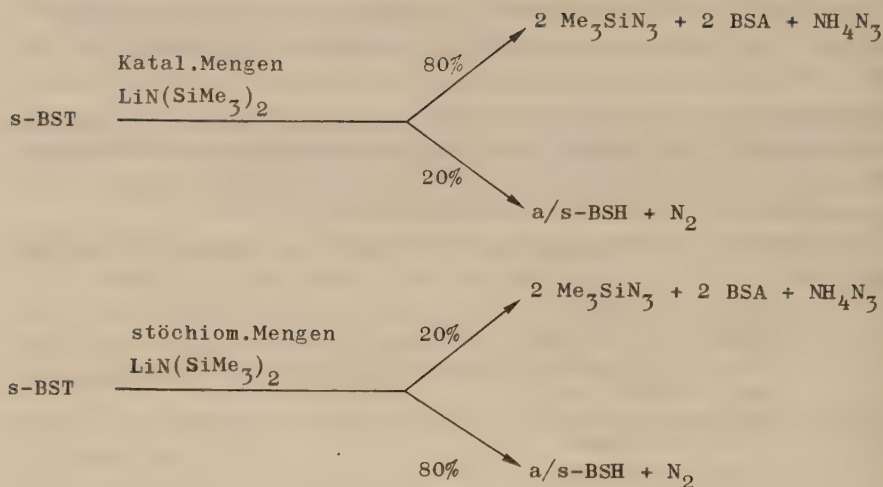
N ₂	: 0,540 mmol
N ₂ H ₄	: 0,550 mmol
NH ₃	: 0,555 mmol (davon 0,510 mmol als LiN(SiMe ₃) ₂)
HN ₃	: 0,040 mmol
N:	2,855 mmol
H:	3,905 mmol

2) 0,20 g (0,98 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in ein kleines Bombenrohr eingewogen, in 2 ml Ether (0,5 m) gelöst und mit 0,134 g (0,802 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)amid umgesetzt. Nach dem Abschmelzen am HV wurde 40 Stunden auf 80°C erhitzt. Die quantitative Bestimmung ergab:

N ₂	: 0,895 mmol
N ₂ H ₄	: 0,811 mmol
NH ₃	: 0,855 mmol (davon 0,802 mmol als LiN(SiMe ₃) ₂)
HN ₃	: 0,021 mmol
N:	4,330 mmol
H:	5,830 mmol

Ergebnis:

Die gefundenen Ausbeuten an N₂, N₂H₄, NH₃ und HN₃ lassen sich durch folgende Summengleichungen interpretieren:



Offenbar katalysiert $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ in geringer Konzentration hauptsächlich den s-BST-Zerfall in Amin und Azid, bei hoher Konzentration den Zerfall in Hydrazin und Stickstoff. (Nebenbemerkung: $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ kann Silylhydrazide praktisch nicht deprotonieren; es wirkt wohl zunächst als Säure und erst bei hoher Konzentration als Base; vgl. N_4H_4 -Zerfall²⁸⁾).

Versuch 25: Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Trimethylsilyl-dimethylamin

0,020 g (0,098 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,5 ml Benzol (0,2 m) gelöst und in einem NMR-Rohr mit 0,05 mmol $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ 9 Stunden auf 70°C erhitzt. Das anschließend aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum lieferte folgende Produktaufteilung:

$^1\text{H-NMR}$ (Bz, Hz, 8,5 7,2/4,0 5,5 2,8 -3,5
Tiefeld)

Zuordnung:	s-BST	a/s-BSH	BSA	$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	Me_3SiN_3
Mol%	50	8	42	10	42

Eine Trübung durch NH_4N_3 wurde nicht beobachtet.

Ergebnis:

Es wird keine Silylierung des 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazens durch $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ beobachtet. Offenbar katalysiert $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ den Tetrazenzerfall, insbesondere den Zerfall in Amin und Azid (ca. 90%).

Zur Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ vgl. Versuch 30, zur Umsetzung mit $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ vgl. Versuche 37, 39.

Versuch 26: Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetamid

0,107 g (0,524 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,7 ml Benzol gelöst (0,6 m) und mit 0,105 g (0,520 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetamid in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Nach 80 stündigem Erhitzen auf 110°C war die Thermolyse beendet. Es wurden 0,320 mmol N_2 (60%) getöplert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lieferte neben den Signalen von Trimethylsilylacetamid (11,0 Hz und 100 Hz) und unumgesetztem Bis(trimethylsilyl)acetamid (14,0 Hz und 107,5 Hz) folgende Thermolyseprodukte: (Mol%) 34% a/s-BSH; 51% BSA und 39% Me_3SiN_3 . Ein NH_4N_3 -Niederschlag wurde nicht beobachtet, ebenso nicht die Bildung von Tris(trimethylsilyl)tetrazen durch Silylierung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen.

Ergebnis:

Die Anwesenheit von Bis(trimethylsilyl)acetamid bewirkt eine leichte Erhöhung des Amin/Azid-Zerfalls (vgl. Versuch 25).

Versuch 27: Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Methanol (1:1) in Pentan

0,035 g (0,170 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in Pentan gelöst und mit 0,170 mmol MeOH in ein NMR-Rohr gefüllt. Zunächst wurde bei -15°C reagieren gelassen und nach 15 Min. das erste ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses ließ noch keine Reaktion erkennen. Dann wurde auf RT auftauen gelassen. Nun beobachtete man langsame Gasentwicklung (N_2) und allmähliche Trübung der Lösung (NH_4N_3). In Abständen von 20 Min. wurden ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Diese lieferten außer dem Signal des sich bildenden Me_3SiOMe (3,0 Hz und 204 Hz im Verhältnis 3:1) kein weiteres neues Signal, das man dem Trimethylsilyl(tetrazen) hätte zuordnen können.

Ein unter ähnlichen Bedingungen durchgeführter Versuch in Benzol ließ ebenfalls kein Trimethylsilyl(tetrazen)-Signal erkennen.

Ergebnis:

Trimethylsilyl(tetrazen) ist offensichtlich so instabil, daß es unter den Versuchsbedingungen sofort zerfällt und weiter methanolysiert wird.

Versuch 28: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen durch Reaktion von 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Trimethylgermyl-dimethylamin

Zu 0,70 g (3,43 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 5 ml Pentan werden 1,11 g (6,86 mmol) Trimethylgermyl-dimethylamin in 5 ml Pentan unter Rühren bei Raumtemp. zugetropft. Laut ^1H -NMR-Spektren bildet sich sofort 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)tetrazen (Signale bei 21,5 und 9,0 Hz, Tieffeld) im Verhältnis 1:2 in Pentan). Um die Weitergermylierung zu beschleunigen wurde 12 Stunden auf 50°C erhitzt.

^1H -NMR (Pentan,	24,5/10,4	21,5/9,0
Hz, Tieffeld)	1:1	1:2
Zuordnung:	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{GeMe}_3)$
Mol%:	95	5

Der noch geringe Anteil an 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)tetrazen wurde bei 80°C thermolytisch zerstört ($\rightarrow \text{Me}_3\text{GeN}_3$, Me_3SiN_3 , $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{NH}$). Am ÖV wurde das Lösungsmittel und alle leichtflüchtigen Substanzen bei RT abkondensiert. Als Rückstand verblieben farblose Kristalle, die durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt wurden. Die Reinausbeute an 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen betrug 1,30 g (2,98 mmol = 85% d.Th.), Fp. 43°C:

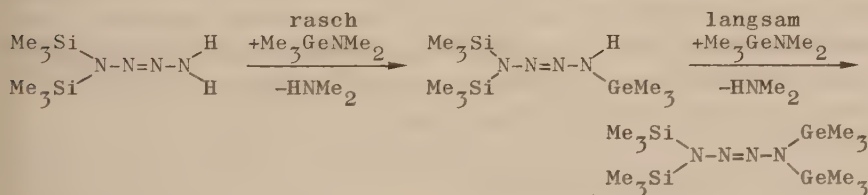
$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ge}_2$ (437,79):	C	H	N
Ber.	32,92	8,29	12,79
Gef.	32,02	8,02	12,04

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)

	Me_3Ge	Me_3Si
Lösungsm.: Benzol	25,4	18,5
Pentan	24,5	10,4
Verhältn.	1	: 1

IR-Spektr.: vgl. allgemeinen Teil

Ergebnis:



Versuch 29: Bildung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen durch Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen

0,65 g (1,48 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen wurden in 5 ml Pentan gelöst und in einem Bombenrohr während 6 Stunden bei 140°C thermolysiert. 0,5 ml derselben Lösung wurden parallel dazu in einem NMR-Rohr unter den selben Bedingungen thermolysiert. Der zeitliche Ablauf der Thermolyse, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt, zeigte folgendes:

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan Hz, Tieffeld)	Me_3Ge	Me_3Si	Me_3Ge	Me_3Si
	24,5	10,4	24,0	11,6
Zuordnung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{GeMe}_3)(\text{SiMe}_3)$				

Mol% nach

t(Stdn.)

1	57,6	42,4
2	45,9	54,1
3	38,1	61,9
6	25,2	74,8

Es entstand kein N_2 während der Thermolyse. Weiteres Erhitzen bei 140°C führte zu keiner Veränderung des prozentualen Anteils der beiden Tetrazene, so daß offensichtlich ein Gleichgewicht zwischen dem 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen und dem 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen vorlag. Erhitzen auf höhere Temperaturen ($>160^\circ\text{C}$) führte zum Zerfall des Tetrazengemischs (vgl. Versuch 33).

Ein Versuch in Benzol, unter gleichen Bedingungen durchgeführt, ergab das gleiche Tetrazenisomerenverhältnis.

Versuche, das Gemisch durch fraktionierende Kristallisation oder durch Sublimation zu trennen, verliefen nicht erfolgreich. Das Gemisch wurde schließlich aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt 0,60 g (1,57 mmol = 92,5%) an farblosen Kristallen, die laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 75% aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen und zu 25% aus 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen bestanden.

Fp. $39-41^\circ\text{C}$

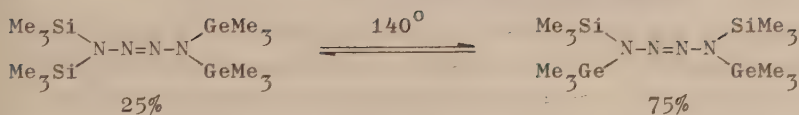
Die Analyse des Gemischs lieferte:

	C	H	N
Ber.	32,92	8,29	12,79
Gef.	32,45	8,12	12,37

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me_3Ge	Me_3Si
Benzol	26,7	17,9
Pentan	24,0	11,6
Verh.:	1	: 1

Ergebnis:



Versuch 30: Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen mit Trimethylgermyl-dimethylamin

0,021 g (0,10 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,5 ml Pentan (0,2 m) gelöst und in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr mit 0,032 g (0,20 mmol) Trimethylgermyl-dimethylamin 1 Stunde auf 100°C erhitzt. Laut ^1H -NMR-Spektrum tritt keine Gernylierung des 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazens auf, sondern es ist bereits ein leichter Zerfall des Tetrazens zu erkennen. Weiteres Erhitzen während 5 Stunden auf 140°C ergab folgendes ^1H -NMR-Spektrum:

^1H -NMR (Pent. Hz, Tieffeld)	28,0	14,8/1,5 1:1	12,5	4,0/0,0	3,2	0,3
Zuordnung:	Me_3GeN_3	$(\text{Me}_3\text{Ge})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$	Me_3SiN_3	a/s-BSH	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$
%uale Verteilung der Thermolyseprodukte	36	15	3	5	25	18

Ein NH_4N_3 -Niederschlag wurde nicht beobachtet. Die Identifizierung der gebildeten Produkte geschah durch ^1H -NMR-Vergleich mit authentischen Proben.

Ein in Benzol durchgeführter Versuch (unter gleichen Bedingungen) lieferte ein nahezu identisches Ergebnis.

Ergebnis:

1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen läßt sich nicht gernylieren, vielmehr katalysiert das Trimethylgermyl-Dimethylamin den Tetrazenzerfall - und zwar den Zerfall in Amin und Azid - (vgl. Versuch 25) und gernyliert auch entstandene Thermolyseprodukte.

Versuch 31: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)tetrazen

Zu 0,24 g (1,18 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 2 ml Pentan wurden 0,19 g (1,18 mmol) Trimethylgermyl-dimethylamin in 2 ml Pentan bei -10°C zugetropft. Nach halbstündigem Rühren und Auftauen auf 0°C erhielt man folgendes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum:

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan, Hz, Tieffeld)	21,5/9,0 1:2	11,2	10,1
--	-----------------	------	------

Zuordnung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-NHGeMe}_3$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-NH}_2$ $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$
100% - -

Bei 0°C wurde das Lösungsmittel abkondensiert und die neugebildete Substanz wurde bei $40^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ sehr vorsichtig im Fiffi destilliert. Man erhielt 0,31 g (0,96 mmol = 88,7%) der farblosen Flüssigkeit. Kp. $40^{\circ}\text{C}/\text{HV}$.

$\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Ge}$ (321,11)	C	H	N
Ber.	33,66	8,79	17,45
Gef.	33,96	8,26	16,85

Mol.-Masse, massenspektroskopisch: 321

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me_3Ge	Me_3Si
Benzol	15,8	19,7
Pentan	21,5	9,0
Verh.	1	: 2

IR-Spekt.: vgl. allgemeinen Teil

MS: vgl. Anhang

Ergebnis:



Versuch 32: Methanolyse des Isomerengemischs 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen/1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen; Hinweis auf die Bildung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylgermyl)tetrazen

0,60 g (1,37 mmol) des Isomerengemischs (Versuch 29) wurden in 5 ml Benzol bei RT mit 0,34 g (5,48 mmol) Methanol umgesetzt. Die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab folgendes:

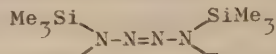
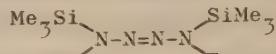
^1H -NMR (Bz, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	%uale Verteilg. der Reaktionsprodukte nach t(min)				
		0	10	20	40	960
25,4/18,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{GeMe}_3)_2$	25	-	-	-	-
26,7/17,9	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3)$	75	50	17	4	-
15,8/19,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}(\text{GeMe}_3)$	-	-	-	-	-
27,8/19,5/7,5	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$	-	10	17	13	-
16,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	-	15	14	13	7
8,5	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$	-	-	3	9	4
13,0	Me_3GeOMe	-	25	44	49	50
3,5	Me_3SiOMe	-	-	5	12	39

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{GeMe}_3)_2$ sehr schnell zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ und Me_3GeOMe abreagiert, das intermediär auftretende $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{GeMe}_3)$ konnte nach 10 Min. nicht mehr im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden. Das $(\text{Me}_3\text{Si})-(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}=\text{N}=\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3)$ reagiert langsamer unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$, dem die stetig anwachsenden Signale bei 27,8/19,5/7,5 im Verhältnis 1:1:1 zugeordnet werden. Dieses neue Tetrazen methanolysiert dann langsam zu $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ und Me_3GeOMe .

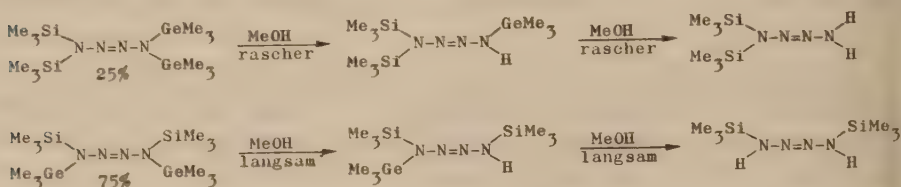
Ein entsprechender Ansatz in Pentan als Lösungsmittel zeigte den selben Ablauf. Das neugebildete $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ hatte in Pentan die ^1H -NMR-Verschiebungen: 23,0/10,0/9,5 Hz im Verhältnis 1:1:1. Es ist nicht gelungen, das Reaktionsgemisch aufzutrennen, um das 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylgermyl)tetrazen in Reinsubstanz zu isolieren, da die sich noch im Reaktionsgemisch befindenden Tetrazene $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}=\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$

(SiMe₃) und (Me₃Si)(Me₃Ge)N=N=N-N(SiMe₃)(GeMe₃) ähnliche Siedepunkte bzw. Sublimationspunkte hatten und die zur Verfügung stehende Menge an Ausgangsverbindung sehr gering war.

¹H-NMR (iTMS, Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me ₃ Ge	Me ₃ Si (1)	Me ₃ Si (2)	(1)	(2)
C ₆ H ₆	27,8	19,5	7,5		
Pentan	23,0	10,0	9,5		
Verh.	1	: 1	: 1		

Ergebnis:



Versuch 33: Thermolyse des Isomerengemischs von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylgermyl)tetrazen

0,130 g (0,297 mmol) des Isomerengemischs von 25% (Me₃Si)₂N=N=N-N-(GeMe₃) und 75% (Me₃Si)(Me₃Ge)N=N=N-N(SiMe₃)(GeMe₃) wurden in 0,7 ml Benzol gelöst und in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 40 Std. auf 170°C erhitzt. Die getöplerte Stickstoffmenge betrug 0,280 mmol (95%). Man erhielt folgendes ¹H-NMR-Spektrum:

¹H-NMR (Bz, Hz, Tieffeld)

Mol% an Thermolyseprodukten

21,3/13,0 (1:1)	$\left\{ \begin{array}{l} (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2(\text{GeMe}_3)_2 \\ (\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{N}_2(\text{SiMe}_3)(\text{GeMe}_3) \end{array} \right\}$	91
15,0	(Me ₃ Ge) ₂ NH	3
13,6/7,3 (1:1)	(Me ₃ Ge)(Me ₃ Si)NH	4
9,0	Me ₃ GeN ₃	5
5,5	(Me ₃ Si) ₂ NH	3

Am ÖV bei Raumtemperatur wurden die leichtflüchtigen Thermolyseprodukte ((Me₃Ge)₂NH, Me₃GeN₃, (Me₃Si)(Me₃Ge)NH und (Me₃Si)₂NH) abkondensiert und durch Vergleich mit authentischen Proben ¹H-NMR-

spektroskopisch charakterisiert (in Benzol und Pentan). Der Rückstand wurde bei 80°C/ÖV sublimiert und durch Vergleich mit einer authentischen Probe (M.Veith, Doktorarbeit, München 1971) als ein Isomerengemisch von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(trimethylgermyl)hydrazin und 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-bis(trimethylgermyl)-hydrazin im Verhältnis 19:81 identifiziert.

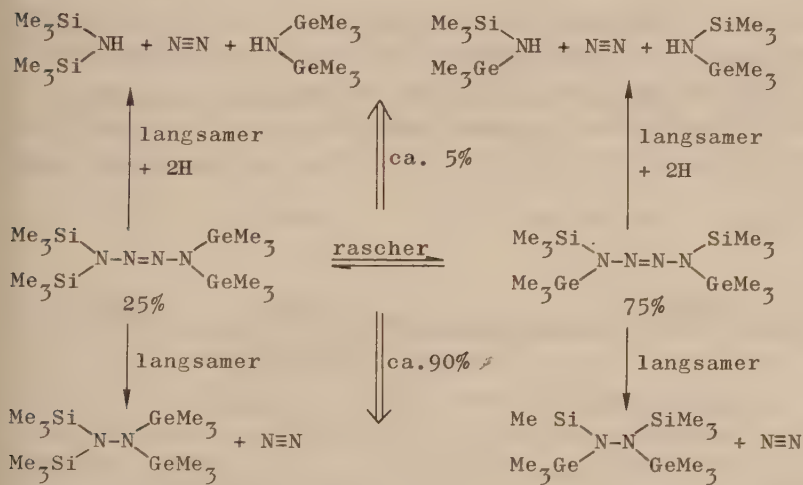
¹H-NMR (iTMS, (Me₃Si)₂N-N(GeMe₃)₂ (Me₃Si)(Me₃Ge)N-N(SiMe₃)(GeMe₃) Hz, Tieffeld)

Lsm.

Benzol	21,3/13,0	21,3/13,0
Pentan	21,3/10,6	21,7/9,3
CCl ₄	19,1/7,3	19,8/7,0

Versuche in Pentan und Toluol als Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen durchgeführt, ergaben die gleichen Thermolyseprodukte in ähnlichen Mengen.

Ergebnis:



Zu ca. 5% tritt der Zerfall in Me₃GeN₃ ein, das entsprechende (Me₃Si)₂(Me₃Ge)N konnte aber nicht im ¹H-NMR-Spektrum identifiziert werden.

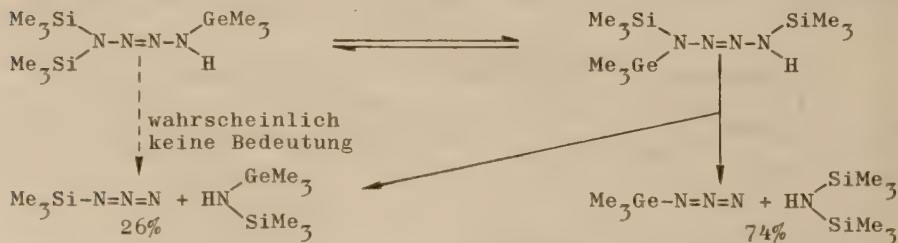
Versuch 34: Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)-tetrazen

0,131 g (0,410 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylgermyl)-tetrazen wurden in 0,7 ml Benzol gelöst und in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 10 Stunden bei 100°C erhitzt. Es wurden 0,02 mol N₂ (5%) getöplert, ¹H-NMR-Spektren nach 6 bzw. 10 Stunden aufgenommen lieferten folgende Produktverteilung:

¹ H-NMR (Bz, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol% an Thermolyseprodukten nach t (Std.)		
		0	6	10
19,7/15,8 (2:1)	(Me ₃ Si) ₂ N ₄ H(GeMe ₃)	100	-	-
27,8/19,5/7,5 (1 : 1 : 1)	(Me ₃ Si)(Me ₃ Ge)N ₄ H(SiMe ₃)	-	27	-
13,6/7,9 (1:1)	(Me ₃ Si)(Me ₃ Ge)NH	-	19	26
9,0	Me ₃ GeN ₃	-	54	74
5,5	(Me ₃ Si) ₂ NH	-	54	74
-3,5	Me ₃ SiN ₃	-	19	26

Ein in Pentan als Lösungsmittel durchgeführter Versuch lieferte eine ähnliche Thermolyseproduktverteilung. Die intermediäre Bildung des isomeren (Me₃Si)(Me₃Ge)N=N=N-NH(SiMe₃) ist hier aber schwieriger festzustellen, da die ¹H-NMR-Signale (23,0/10,0/9,5 Hz) dieses Tetrazens ähnliche Lagen haben wie die vom Ausgangstetrazen (21,5/9,0).

Ergebnis:



Bemerkung:

Das Gleichgewicht liegt wohl ganz auf der rechten Seite.

Versuch 35: Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)tetrazen mit Trimethylgermyl-dimethylamin

0,090 g (0,330 mmol) Tris(trimethylsilyl)tetrazen wurden in 0,6 ml Benzol gelöst und mit 0,095 g (0,60 mmol) Trimethylgermyl-dimethylamin in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 6 Stdn. auf 140°C erhitzt.

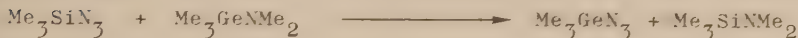
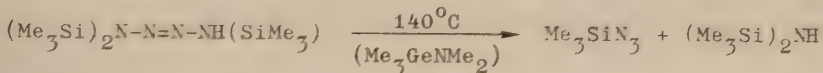
Nach einer halben Stunde hatten sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 15% $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ und 15% Me_3SiN_3 gebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach 6 Stunden lieferte folgendes Produktverhältnis:

$^1\text{H-NMR}$ (Bz, Hz, Tieffeld)	9,0	5,5	2,8	-3,5
-------------------------------------	-----	-----	-----	------

Zuordnung:	Me_3GeN_3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	Me_3SiN_3
%uales Verhältn.	32	36	32	-
der Thermolyse- produkte				

Ergebnis:

$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ wird durch $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ nicht germyliert. Die Thermolyse verläuft nahezu identisch der $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ -Thermolyse ohne Trimethylgermyl-dimethylamin (vgl. Versuch 7). Offenbar germyliert aber $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ das gebildete Me_3SiN_3 .



Versuch 36: Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen

Zu 0,62 g (3,04 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 12 ml Pentan wurden unter Rühren bei -5°C 1,18 ml (6,08 mmol) Trimethylstannyl-diethylamin in 5 ml Pentan getropft. Man ließ auf RT auftauen und noch 1 Stunde reagieren.

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan, 17,4/9,2 11,2 9,5
Hz, Tieffeld) 1:1

Zuordnung: $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-N}(\text{SnMe}_3)_2$ $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-N=N-NH}_2$ $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$
100% - -

Anmerkung: Das Me_3Sn -Signal steht nicht ganz im Verhältnis 1:1 zum Me_3Si -Signal, sondern ist um ca. 18% kleiner, was dem Anteil der Doppelten Sn-Seitenbanden entspricht, die eine Aufspaltung von 54 Hz und 57 Hz aufweisen.

Das Lösungsmittel und das entstandene Diethylamin wurden bei RT am ÖV abkondensiert, die als Rückstand verbleibenden farblosen Kristalle wurden zweimal aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt 1,38 g (2,60 mmol = 87% d.Th.) reines 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen. Fp.: 45°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}_2$ (529,99)	C	H	N
Ber.	27,19	6,84	10,57
Gef.	27,56	6,85	10,57

Mol.-Masse, massenspektroskopisch: 530

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS,
Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me_3Sn	Me_3Si	$\text{J}(\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn})$
Benzol	17,4	16,8	54 und 57 Hz
Pentan	17,4	9,2	
Verh.	1	: 1	

IR-Spektrum: vgl. allgemeinen Teil

MS.: vgl. Anhang

Ergebnis:



Versuch 37: Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen

Zu 0,96 g (4,70 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 10 ml Pentan wurden bei Raumtemperatur unter Rühren 1,85 ml (9,40 mmol) Trimethylstannyl-diethyl-amin in 10 ml Pentan getropft. Man ließ 10 Stdn. reagieren.

¹ H-NMR (Pentan, Hz, Tieffeld)	17,3/10,1 1:1	9,0	9,5
Zuordnung:	(Me ₃ Si)(Me ₃ Sn)N=N=N-N (SnMe ₃)(SiMe ₃)	(Me ₃ Si)N=N=N-NH (SiMe ₃)	Me ₃ SnNEt ₂
	100%	-	-

Das Lösungsmittel und das entstandene Diethylamin wurden bei RT am ÖV abkondensiert, der Rückstand wurde zweimal aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt 2,23 g (4,30 mmol = 90% d.Th.) an farblosem, kristallinen 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen. Fp. 47°C.

C ₁₂ H ₃₆ N ₄ Si ₂ Sn ₂ (529,99)	C	H	N
Ber.	27,19	6,84	10,57
Gef.	26,18	6,73	10,10

Mol.-Masse, massenspektroskopisch: 530

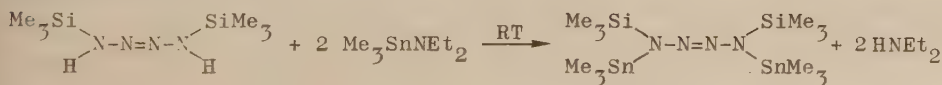
¹H-NMR (iTMS,
Hz, Tieffeld)

Lsm.	Ne ₃ Sn	Me ₃ Si	
Benzol	20,0	16,0	
Pentan	17,3	10,1	J(H-C- ^{117,119} Sn) 56 und 58,6 Hz
Toluol	19,3	15,0	
Verh.	1	:	1

IR-Spektrum: vgl. allgemeinen Teil

MS: vgl. Anhang

Ergebnis:



Versuch 38: Versuch zur Darstellung von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen

0,27 g (1,32 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)tetrazen in 5 ml Pentan wurden bei -10°C zu 0,26 ml (1,32 mmol) Trimethylstannyl-diethylamin in 10 ml Pentan unter Rühren langsam getropft. Die Temperatur sollte -10°C nicht übersteigen. Nach beendetem Zutropfen läßt man 1 Stunde bei dieser Temperatur reagieren.

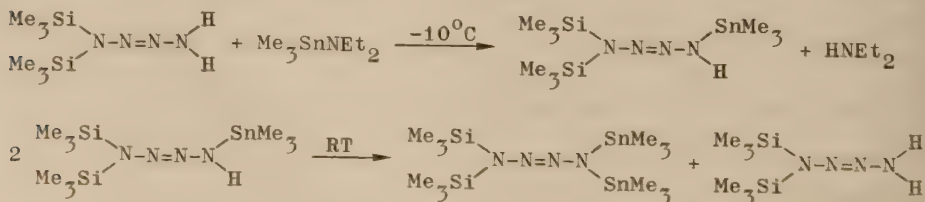
$^1\text{H-NMR}$ (Pentan, Hz, Tieffeld)		Mol% nach t(Std.)		
		1 (-10°)	2 (RT)	6 (RT)
18,1/9,8 (1:2)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}(\text{SnMe}_3)$	90	80	60
16,4/10,7 (1:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2$	5	10	20
11,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$	5	20	20
9,5	$\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$	-	-	-

Durch Abziehen des Lösungsmittels und des gebildeten Diethylamins wurde die Umstannylierung ebenfalls beschleunigt. Deshalb gelang es nicht, das gebildete 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen in Reinsubstanz zu isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS
Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me_3Sn	Me_3Si	MG: $\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}$ 367,21
Benzol	11,0	18,5	
Pentan	18,1	9,8	$\text{J}(\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn})$ 56 und 59 Hz
Verh.	1	: 2	

Ergebnis:



Versuch 39: Versuch zur Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylstannyl)tetrazen

0,46 g (2,26 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)tetrazen, in 10 ml Pentan gelöst, wurden bei -10°C unter Rühren langsam zu 0,44 ml (2,26 mmol) Trimethylstannyl-diethylamin in 10 ml Pentan getropft. Nach 2 Stdn. Reaktionszeit bei -10°C ergab sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Pentan:

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
16,0/9,6 (1:2)	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$	94
16,7/9,8 (1:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$	3
9,0	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$	3
9,5	$\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$	-

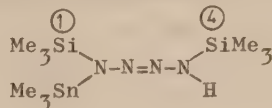
Bei -78°C wurde das Pentan und das Diethylamin abkondensiert und das Reaktionsprodukt in Benzol gelöst; das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Benzol ergab

$^1\text{H-NMR}$ (Bz, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol% nach t (Tagen)		
		0	bei RT 2	20
19,5/18,2/6,7 (1:1:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$	90	60	60
20,0/16,0 (1:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$	5	20	20
8,5	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$	5	20	20

Eine Isolierung der Reinsubstanz gelang wegen der Umstannylierung des 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1-(trimethylstannyl)tetrazens nicht. Offensichtlich führt diese zu einem Gleichgewichtsgemisch.

$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)

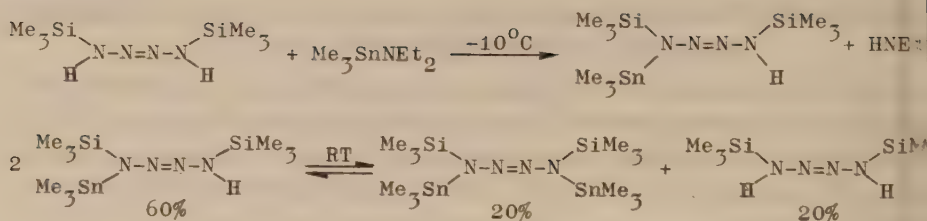
Lsm.	Me_3Sn	Me_3Si (1)	Me_3Si (4)
Benzol	19,5	18,2	6,7
Verh.	1	: 1	: 1
Pentan	16,0	9,6	9,6
	1	2	



J($\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn}$) 56 und 58,3 Hz

MG: $\text{C}_9\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Si}_2\text{Sn}$ 367,21

Ergebnis:



Versuch 40: Darstellung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen

Zu 1,78 g (6,44 mmol) Tris(trimethylsilyl)tetrazen in 12 ml Pentan wurden bei Raumtemperatur 1,3 ml (6,44 mmol) Trimethylstannyl-diethylamin in 12 ml Pentan langsam getropft. Bei Raumtemperatur ließ man noch 1 Stunde reagieren.

$^1\text{H-NMR}$ (Pentan, 17,6/12,2/10,8 11,0 9,5
Hz, Tieffeld)

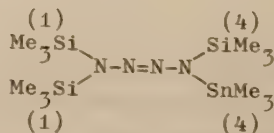
Zuordnung: $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4(\text{SnMe}_3)$ $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$
Mol% 100 - -

Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des Dimethylamins wurde der farblose, kristalline Rückstand zweimal aus Pentan umkristallisiert. Man isolierte 2,55 g (5,80 mmol = 90% d.Th.) reines 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen. Fp. 37°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Si}_3\text{Sn}$ (439,39)

	C	H	N
Ber.	32,80	8,26	12,75
Gef.	32,28	7,98	12,11

Mol.-Masse, massenspektroskopisch: 439



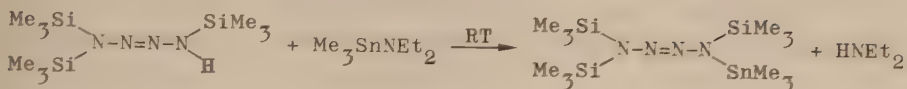
$^1\text{H-NMR}$ (iTMS, Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me_3Sn (4)	Me_3Si (4)	Me_3Si (1)	Me_3Si (1)
Benzol	17,8	15,5	15,5	15,5
Verh.	1	:	3	
Pentan	17,6	12,2	10,8	10,8
Verh.	1	:	1	2

IR-Spektrum: vgl. allgemeinen Teil

MS: vgl. Anhang

Ergebnis:



Versuch 41: Versuche zur Darstellung von 1-(Trimethylsilyl)-1,4,4-tris(trimethylstannyl)tetrazen

a) Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen mit Trimethylstannyl-diethylamin

0,11 g (0,21 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ in 0,7 ml Benzol wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr mit 0,20 g (0,84 mmol) $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ umgesetzt. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 110°C ließ das ^1H -NMR-Spektrum keinen Austausch einer Me_3Si -Gruppe gegen eine Me_3Sn -Gruppe erkennen, die Ausgangsverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ (20,0/16,0 Hz) und $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ (9,5) lagen unverändert vor.

b) Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen mit Trimethylstannylchlorid

0,10 g (0,19 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ in 0,7 ml Benzol wurden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr mit 0,16 g (0,80 mmol) Me_3SnCl umgesetzt. Mehrstündiges Erhitzen auf 110°C führte zu keinem Austausch. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte nur die Signale der Ausgangsverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ (20,0/16,0 Hz) und Me_3SnCl (14,2 Hz).

c) Umsetzung von Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen mit Trimethylsilylchlorid

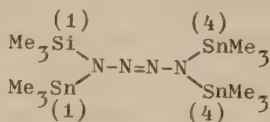
0,08 g (0,11 mmol) Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen in 0,6 ml Benzol wurden mit 0,012 g (0,11 mmol) Trimethylchlorsilan in einem NMR-Rohr bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach 2 Stunden Reaktionszeit ergab sich folgendes ^1H -NMR-Spektrum:

$^1\text{H-NMR}$ (Bz, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
18,0/17,0/16,2 (1:2:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2$	80
17,4	$(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$	10
16,8/17,4 (1:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2$	10
14,2	Me_3SnCl	100
12,5	Me_3SiCl	-

Es ist nicht gelungen, das entstandene 1-Trimethylsilyl-1,4,4-tris(trimethylstannyl)tetrazen rein zu isolieren, da bei der Darstellung je nach Stöchiometrie $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ und/oder $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2$ im Reaktionsgemisch waren und eine Auftrennung wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen nicht sinnvoll erschien.

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS, Hz, Tieffeld)

Lsm.	Me_3Sn (4)	Me_3Sn (4)	Me_3Sn (1)	Me_3Si (1)	
Benzol	17,0	17,0	18,0	16,2	MG: 620,60
Verh.	2	:	1	:	1
Pentan	15,2	15,2	14,3	8,5	
Verh.	2	:	1	:	1 $J(\text{H-C-}^{117,119}\text{Sn}):$ 54 und 57 Hz



Ergebnis:



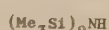
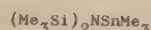
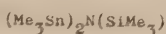
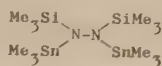
Versuch 42: Thermolyse von 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen

0,125 g (0,235 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilyl)-4,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen wurden in 0,8 ml Pentan gelöst und in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 25 Stunden auf 140°C erhitzt. Es wurden 0,041 mmol (17,5%) N₂ getöplert. Laut ¹H-NMR-Spektrum in Pentan bildeten sich folgende Produkte:

¹H-NMR (Pentan,

Hz, Tieffeld)	15,6/6,3	14,5/4,0	12,8	19,7/8,1	3,2
	1:1	2:1		1:2	

Zuordnung:

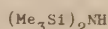
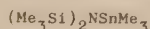
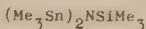
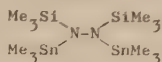


Mol%	7,2	89,5	79,4	5,8	2,9
------	-----	------	------	-----	-----

Ein Versuch in Benzol als Lösungsmittel führte unter den gleichen Bedingungen zu einer ähnlichen Thermolyseproduktaufteilung.

¹H-NMR (Bz,

Hz, Tieffeld)	15,5/11,4	14,2/13,1	-3,5	14,6/12,2	5,5
	1:1	2:1		1:2	



Mol%	5,4	91,8	79,7	5,8	2,9
------	-----	------	------	-----	-----

Die Thermolyseprodukte wurden durch ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit unabhängig dargestellten Proben in Benzol und in Pentan identifiziert. Anstelle des zu erwartenden 1,1-Bis(trimethylsilyl)-2,2-bis(trimethylstannyl)hydrazin wurde das 1,2-Bis(trimethylsilyl)-1,2-bis(trimethylstannyl)hydrazin identifiziert. Eine möglicherweise der Thermolyse vorausgehende Ligandenumlagerung konnte nicht beobachtet werden.

Zur weiteren Aufklärung des Zerfalls wurden die Thermolyseprodukte hydrolysiert, die Stickstoffwasserstoffe aufgetrennt und quantitativ bestimmt (vgl. Arbeitsmethoden):

mmol Ausgangsverbindung: 0,380

Lsm.: 2 ml Pentan

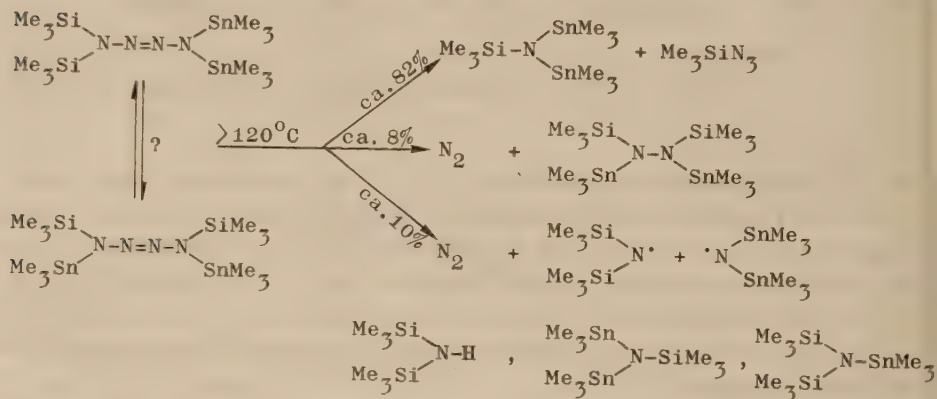
Thermolysetemperatur: 150°C

Thermolysezeit: 16 Stdn.

Thermolyseprodukte	mmol	%	mmol	%
N ₂	0,066	17,4	0,061	17,9
N ₂ H ₄	0,035	9,2	0,027	7,9
NH ₃	0,370	97,4	0,325	95,6
HN ₃	0,322	84,7	0,264	77,6
mmol N 1,516 (ber.1,520)			mmol N 1,293 (ber.1,360)	
mmol H 1,572 (ber.1,520)			mmol H 1,347 (ber.1,360)	

Ergebnis:

Offensichtlich findet hauptsächlich Zerfall in Amin und Azid statt; untergeordnet auch Zerfall in Hydrazin und Stickstoff.



Versuch 43: Thermolyse von 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen

0,15 g (0,283 mmol) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-1,4-bis(trimethylstannyl)tetrazen wurden in 1 ml Pentan gelöst und in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 25 Stunden auf 150°C erhitzt. Es wurden 0,294 mmol (104%) N₂ bestimmt. Das ¹H-NMR-Spektrum, in Pentan aufgenommen, lieferte folgende Thermolyseproduktaufteilung:

¹ H-NMR (Pentan, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
15,6/6,3 (1:1)	(Me ₃ Si)(Me ₃ Sn)N ₂ (SiMe ₃)(SnMe ₃)	25,1
14,5/4,0 (2:1)	(Me ₃ Sn) ₂ N(SiMe ₃)	59,6
19,7/8,1 (1:2)	(Me ₃ Si) ₂ N(SnMe ₃)	22,3
3,2	(Me ₃ Si) ₂ NH	16,7
11,3/0,6 (1:1)	(Me ₃ Si)(Me ₃ Sn)NH	10,0
mmol N 366,8 (gef.)	400 (ber.)	
H 26,7	-	
Si 197,8	200	
Sn 201,7	200	

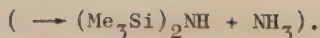
Eventuell entstandenes Me₃SiN₃ konnte im ¹H-NMR-Spektrum nicht mit Sicherheit zugeordnet werden, ebenso Me₃SnN₃, das wegen seiner schlechten Löslichkeit schwer im NMR-Spektrum zu beobachten ist, doch dürften diese Azide, wie aus der quantitativen Bestimmung der hydrolysierten Thermolyseprodukte ersichtlich ist, nur zu geringem Teil gebildet worden sein. Das Azid könnte auch noch als HN₃ in Lösung sein.

Ein Versuch in Benzol als Lösungsmittel, unter gleichen Bedingungen durchgeführt, ergab eine ähnliche Thermolyseproduktaufteilung. An Stickstoff wurden 101% bestimmt.

¹ H-NMR (Bz, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
15,5/11,4 (1:1)	(Me ₃ Si)(Me ₃ Sn)N ₂ (SiMe ₃)(SnMe ₃)	27,3
14,2/13,1 (2:1)	(Me ₃ Sn) ₂ N-SiMe ₃	55,5
14,6/12,2 (1:2)	(Me ₃ Si) ₂ N-SnMe ₃	23,1
5,5	(Me ₃ Si) ₂ NH	18,9
8,5/7,4 (1:1)	(Me ₃ Si)(Me ₃ Sn)NH	8,2

Me₃SiN₃ wurde im ¹H-NMR-Spektrum nicht beobachtet, bei Me₃SnN₃ konnte keine sichere Zuordnung getroffen werden, doch dürfte für die Azidausbeute die gleiche Bemerkung gelten wie beim Versuch in Pentan.

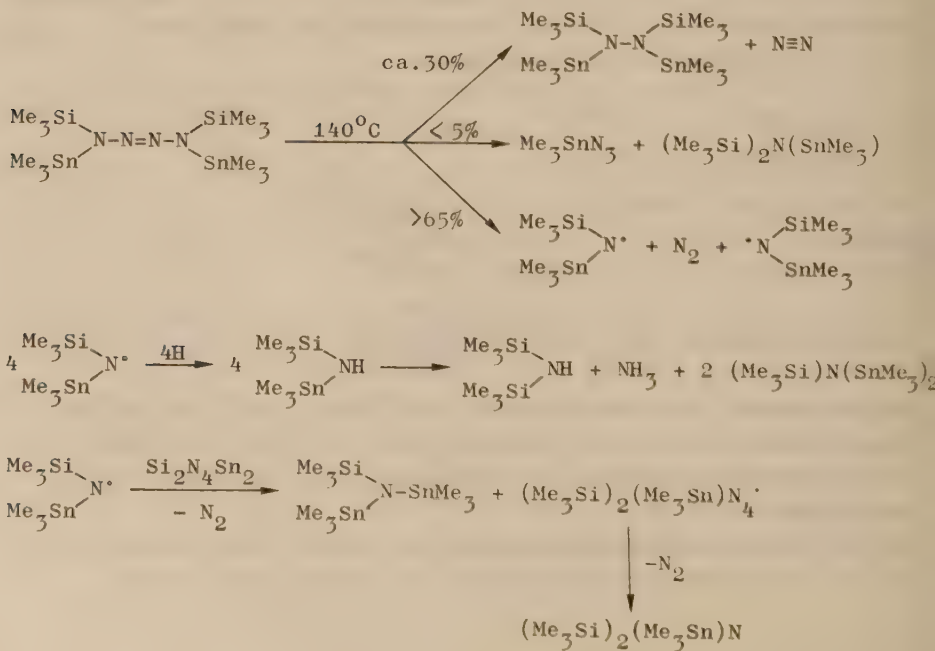
Wie in einem unabhängigen Versuch beobachtet wurde, kondensiert gebildetes (Me₃Si)(Me₃Sn)NH zu (Me₃Sn)₂N-SiMe₃ und Me₃SiNH₂



Die Thermolyseprodukte wurden durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben in Benzol und Pentan identifiziert. Die quantitative Bestimmung der hydrolysierten Thermolyseprodukte ergab (vgl. Arbeitsmethoden):

mmol Ausgangsverbindung:	0,620		0,320	
Lsm.: 3 ml Pentan			1,5 ml Pentan	
Thermolysetemperatur:	150°C		150°C	
Thermolysezeit	26 Stdn.		25 Stdn.	
Thermolyseprodukte	mmol	%	mmol	%
N_2	0,660	106	0,325	101
N_2H_4	0,180	29	0,105	33
NH_3	0,655	107	0,310	97
HN_3	0,025	4	0,028	8
mmol N 2,410 (ber. 2,480)			mmol N 1,254 (ber. 1,280)	
mmol H 2,760 (ber. 2,480)			mmol H 1,454 (ber. 1,280)	

Ergebnis:



Versuch 44: Thermolyse von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen

0,136 g (0,310 mmol) 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen in 1 ml Pentan wurden in einem am HV abgeschmolzenen NMR-Rohr 25 Stunden bei 150°C erhitzt. 0,294 mmol (95%) Stickstoff wurden getöplert. Laut ^1H -NMR-Spektrum in Pentan entstanden folgende Thermolyseprodukte:

^1H -NMR (Pentan, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
18,3/10,9/8,6 (1 : 2 : 1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2(\text{SnMe}_3)$	16,5
5,8	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	27,9
14,5/4,0 (2:1)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{N}(\text{SiMe}_3)$	27,3
19,7/8,1 (1:2)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}(\text{SnMe}_3)$	17,0
12,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	7,2
11,3/0,6 (1:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{NH}$	13,1
3,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	31,3
12,8	Me_3SiN_3	6,8
mmol N 395,1 (gef.)	400 (ber.)	
H 72,3	-	
Si 298,6	300	
Sn 101,2	100	

Ein in Benzol als Lösungsmittel unter identischen Bedingungen durchgeführter Versuch ergab 92% Stickstoff. Das ^1H -NMR-Spektrum in Benzol lieferte folgende Thermolyseproduktaufteilung:

^1H -NMR (Bz, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
16,0/13,1/12,0 (1 : 2 : 1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2(\text{SnMe}_3)$	30,7
8,2/6,8 (2:1)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	21,1
14,2/13,1 (2:1)	$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{NSiMe}_3$	20,8
14,6/12,2 (1:2)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NSnMe}_3$	14,3
13,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	8,5
8,5/7,4 (1:1)	$(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}$	16,3
3,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	22,0
-3,5	Me_3SiN_3	5,1

Die Thermolyseprodukte wurden durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben in Benzol und Pentan identifiziert. Eventuell gebildetes Me_3SnN_3 konnte in beiden ^1H -NMR-Spektren nicht eindeutig zugeordnet werden. Das Tris(trimethylsilyl)(trimethylstannyl)hydrazin wurde, nachdem es aus dem schwererflüchtigen Rückstand durch Sublimation isoliert worden war, in CCl_4 gelöst, Die ^1H -NMR-Verschiebungen in CCl_4 waren mit denen einer authentischen Probe identisch (16,8/7,8/5,8 Hz im Verh. 1:2:1).

Die quantitative Bestimmung der hydrolysierten Thermolyseprodukte ergab (vgl. Arbeitsmethoden):

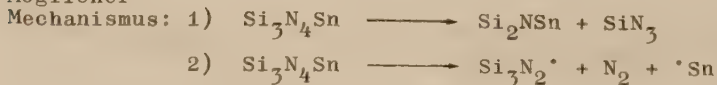
mmol Ausgangsverbindung:	0,320	0,520
Lsm. 1,5 ml Pentan		2,5 ml Benzol
Thermolysetemperatur:	150°C	150°C
Thermolysezeit:	25 Std.	25 Std.

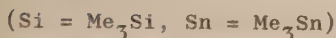
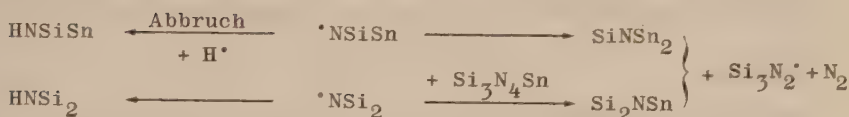
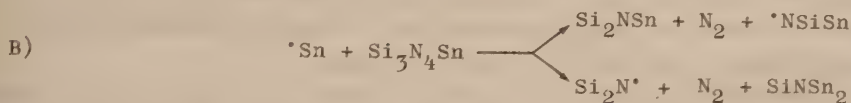
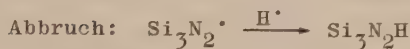
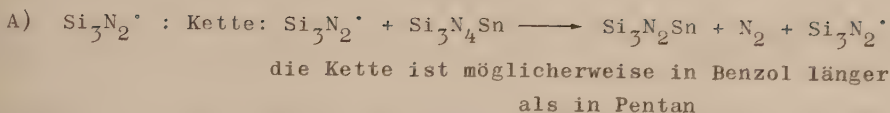
Thermolyseprodukte	mmol	%	mmol	%
N_2	0,320	100	0,494	95
N_2H_4	0,101	32	0,271	52
NH_3	0,295	92	0,360	69
HN_3	0,033	10	0,040	8
mmol N 1,236 (ber. 1,280)			mmol N 2,010 (2,080)	
mmol H 1,322 (ber. 1,280)			mmol H 2,204 (2,080)	

Ergebnis:

- 1) Die Hydrazinausbeute ist in Pentan geringer als in Benzol
- 2) Die Aminaubeute ist in Pentan höher als in Benzol
- 3) Die Azidaubeuten sind in Pentan und in Benzol etwa gleich

Möglicher





Versuch 45: Umsetzung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen mit CuCl_2

a) im Verhältnis 1:1

Eine Lösung von 0,068 g (0,50 mmol) CuCl_2 in 8 ml Ether wurde bei -78°C zu einer Lösung von 0,22 g (0,50 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4(\text{SnMe}_3)$ gegeben. Bei -20°C trat eine Reaktion unter sichtbarer Gasentwicklung (N_2) ein; die Lösung färbte sich gelb-grün. Nach Auftauen auf Raumtemperatur (10 Min.) war die Stickstoffentwicklung beendet und die Lösung wieder entfärbt. Das entstandene schwerlösliche CuCl wurde abgefrittet und das Cu komplexometrisch mit Titriplex III gegen Murexid bestimmt (Cu: 0,47 mmol). Es wurden 0,33 mmol Stickstoff (65%) getöplert. Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entstanden:

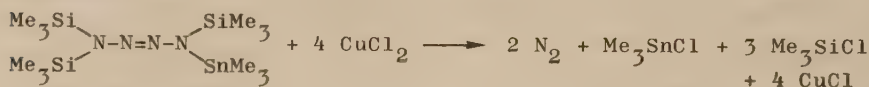
$^1\text{H-NMR}$ (Ether, Hz, Tieffeld)	Zuordnung	Mol%
35,0	Me_3SnCl	10
24,0	Me_3SiCl	25
17,7/12,0/10,6 (1 : 1 : 2)	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4(\text{SnMe}_3)$	65

b) im Verhältnis 1:4

Auf die gleiche Weise wurden 0,25 g (0,57 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4(\text{SnMe}_3)$ mit 0,31 g (2,28 mmol) CuCl_2 umgesetzt. Es wurde eine starke N_2 -Entwicklung sowie die gleiche Färbung und Trübung beobachtet. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur war die Lösung wieder entfärbt und es wurden 1,12 mmol N_2 (96%) bestimmt.

Im ^1H -NMR-Spektrum in Ether waren nur mehr die Signale von Me_3SnCl (35,0 Hz) und Me_3SiCl (24,0 Hz) im Verhältnis 1:3 zu sehen.

Ergebnis:



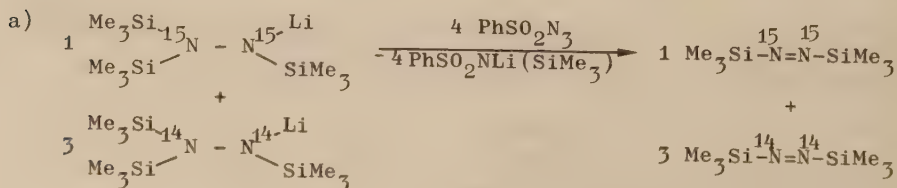
Versuch 46: Umsetzung von 1,1,4-Tris(trimethylsilyl)-4-(trimethylstannyl)tetrazen mit Benzosulfonylazid

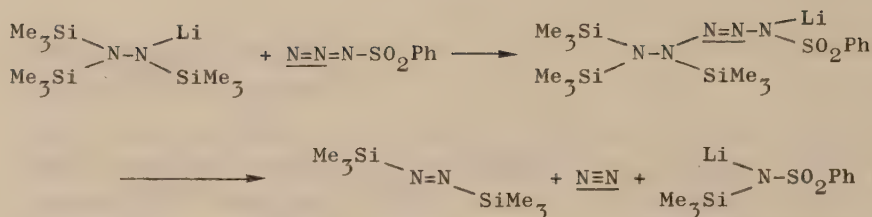
0,22 g (0,50 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4(\text{SnMe}_3)$ in 5 ml Pentan wurden mit 0,092 g (0,50 mmol) PhSO_2N_3 in 3 ml Pentan vereinigt. Es wurde mehrere Stunden auf 70°C erhitzt. Keine N_2 -Entwicklung!

Im ^1H -NMR-Spektrum in Pentan waren nur die Signale der Ausgangsverbindungen zu sehen.

Versuch 47: Darstellung von ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen

Der Darstellung von ^{15}N -markiertem $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ lag folgendes Reaktionsschema zugrunde:





Im gebildeten Bis(trimethylsilyl)diimin liegt demnach die gleiche Stickstoffisotopenverteilung wie im eingesetzten Lithium-tris(trimethylsilyl)hydrazid vor. Gefunden wurden massenspektrometrisch (die Werte verstehen sich abzüglich $^{29,30}\text{Si}$):

Verbindung	$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_2\text{H}$	74,7%	1,2%	24,1%
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$	74,1%	1,6%	24,3%

Zu b)

Auf die gemäß a) dargestellte auf -196°C gekühlte etherische $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ -Lösung (ca. 4 mmol) wurden 5 mmol sehr sorgfältig gereinigtes SiF_4 aufkondensiert. Dann wurde, wie in Versuch 1 beschrieben, verfahren.

Das gebildete Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen wurde durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt. Ausbeute: 0,49 g (1,40 mmol). Die massenspektrometrische Untersuchung lieferte folgende Isotopenverteilung:

Probe	eingesetztes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$			gebildetes $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$				
	$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$	$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{59}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
1	gef: 74,1	1,6	24,3	53,2	2,4	36,6	1,4	6,3
	ber: 54,9			2,4	36,1	0,8	5,9	
2	gef: 73,3	2,4	24,3	53,9	2,9	36,8	0,6	5,8
	ber: 53,7			3,5	35,7	1,2	5,9	

Ergebnis:

Gefundene und berechnete prozentuale Mengen der Tetrazenisotope stimmen gut überein (vgl. obige Tabelle).

Aus dem gefundenen Prozentverhältnis berechnet sich im Falle der Probe 1 für die (2+2)-Dimerisierung



folgendes Tetrazenmischungsverhältnis im Falle asymmetrischer bzw. symmetrischer Übergangsstufe der Bildung:

$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagup \\ \text{N=N=N=N} \\ \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \diagdown \\ \text{N=N=N=N} \\ \diagup \\ \text{SiMe}_3 \end{array}$		$\text{>N=N=N-N<} \quad \text{>N=N=N-N<}$		Isotopenverteilung(ber.)	
		Mol.-Masse	%(ber.)	asym.Überg.	sym.Überg.
14	14 14 14 14	56	54,9081	54,9081	54,0981
15	14 14 14 14	57	2,3712	1,1856	1,1856
14	15 14 14 14			1,1856	1,1856
15	15 14 14 14			36,0126	18,0427
15	14 15 14 14	58	36,0382	0,0128	0,0128
15	14 14 15 14			0,0064	9,0214
14	15 15 14 14			0,0064	9,0214
15	15 15 14 14	59	0,7776	0,3888	0,3888
15	15 14 15 14			0,3888	0,3888
15	15 15 15 15			5,9049	5,9049

Versuch 48: Darstellung von ^{15}N -markiertem Tetrazen

Zu 0,35 g (1,0 mmol) ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen aus Versuch 47 wurden bei -78°C 0,43 g (3,8 mmol) CF_3COOH in 10 ml CH_2Cl_2 langsam getropft. Anschließend wurde noch eine halbe Stunde gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel und der Ester $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$ abkondensiert, indem man das Reaktionsgemisch langsam erwärmt (bis -15°C). Anschließend kondensierte man bei -10 bis -5°C gebildetes Tetrazen in ein auf -78°C gekühltes Schlenkgefäß. Hier wurde es mit 10 ml vorgekühltem CH_2Cl_2 versetzt. Die Ausbeute an Tetrazen dürfte ca. 0,8 mmol betragen haben.

Die ^{15}N -Verteilung in dem Tetrazen wurde massenspektrometrisch nicht überprüft, dürfte aber exakt der ^{15}N -Verteilung im eingesetzten Tetrakis(trimethylsilyl)tetrazen entsprechen (Versuch 47).

Probe	N_4H_4				
	$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{59}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
1	53,2	2,4	36,6	1,4	6,3
2	53,9	2,9	36,8	0,6	5,8

Versuch 49: Darstellung von ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylgermyl)- und Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen

Je 3 ml der in Versuch 48 erhaltenen, auf -78°C gekühlten Lösung von Tetrazen in Methylenchlorid (ca. 0,25 mmol) wurden mit einem Überschuß (1,5 mmol) $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ bzw. Me_3SnEt_2 , CH_2Cl_2 bei -78°C versetzt (Zutropfen unter Rühren). Man ließ auf RT auftauen; das Lösungsmittel sowie überschüssige und gebildete Amine wurden bei RT/ÖV abkondensiert. Zurück blieb Tetrakis(trimethylgermyl)- bzw. Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen, das durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt wurde. (Ausbeute: ca. 0,2 mmol). Charakterisierung vgl. Dissertation H. Bayer, München 1978.

Die ^{15}N -Verteilung dürfte exakt der Verteilung im eingesetzten Tetrazen entsprechen (Versuch 47,48)

Probe	$(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$				
	$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{59}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
1	53,2	2,4	36,6	1,4	6,3
2	53,9	2,9	36,8	0,6	5,8

Versuch 50: Thermolyse von ^{15}N -markiertem Tetrakis(trimethylsilyl)-, Tetrakis(trimethylgermyl)-, Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen sowie unsubstituiertem Tetrazen

Etwa 0,1 mmol Tetrakis(trimethylsilyl)-, Tetrakis(trimethylgermyl)-, Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen, gelöst in 2 ml Benzol, wurden jeweils in ein kleines Bombenrohr eingefüllt. Nach sorgfältigem Evakuieren am HV wurden die Bombenrohre abgeschmolzen und anschließend 12 Std. auf 180°C ($(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$), 12 Std. auf 170°C ($(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$), bzw. 30 Std. auf 130°C ($(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$) erwärmt. Entsprechend wurde 0,1 mmol Tetrazen in auf -78°C gekühltem CH_2Cl_2 in ein Bombenrohr gefüllt, dann das CH_2Cl_2 bei -78°C abkondensiert, so daß reines Tetrazen zurück blieb. Nach Evakuieren am HV und Abschmelzen wurde das Tetrazen bei Raumtemperatur thermolysiert (innerhalb weniger Minuten). Das jeweils gebildete Thermolysegas N_2 wurde massenspektrometrisch auf seine Isotopenzusammensetzung hin untersucht. Dabei wurde im Falle des Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazens eine stufenweise Thermolyse durchgeführt. Nach 4 Std. bei 130°C war ca. $1/3$ des Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen thermolysiert. Der gebildete Stickstoff wurde dann massenspektrometrisch untersucht. Das Bombenrohr wurde anschließend wieder abgeschmolzen und weitere 7 Std. auf 130°C erhitzt, bis ca. $2/3$ Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen thermolysiert waren. N_2 wurde erneut massenspektrometrisch vermessen. Um das Tetrakis(trimethylstannyl)tetrazen vollständig zu thermolysieren, wurde weitere 19 Std. erhitzt. Folgendes wurde gefunden:

EDUKT

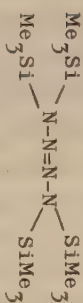
PRODUKTE

gebildeter N₂-

(nur N₂-Bildungsreaktionen)

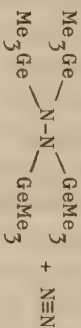
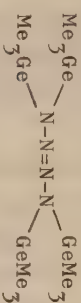
⁵⁶N₄ ⁵⁷N₄ ⁵⁸N₄ ⁵⁹N₄ ⁶⁰N₄

²⁸N₂ ²⁹N₂ ³⁰N₂



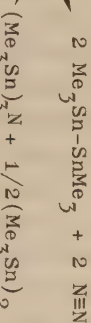
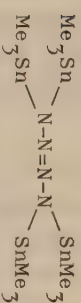
55,6% 37,5% 6,9%

53,2 2,4 36,6 1,4 6,3



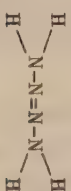
70,6 6,0 23,3

53,2 2,4 36,6 1,4 6,3



1/3: 73,2 4,8 22,0
2/3: 70,6 8,9 20,5
3/3: 75,4 2,9 21,7
Mittelw. 73,1 5,5 21,4

53,9 2,9 36,8 0,6 5,8



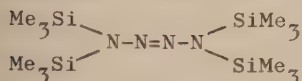
73,9 2,7 23,4

53,2 2,4 36,6 1,4 6,3

Ergebnis:

- 1) Das Isotopenverhältnis des bei der Thermolyse von Tetrakis-(trimethylsilyl)tetrazen entstandenen Stickstoffs berechnet sich für den Fall, daß nur "mittlerer" Stickstoff entsteht, wie folgt:

Edukt



gebildeter N₂

Theoretisch berechnetes Isotopenverhältnis (nach $(a+b+c)^2$ mit $a = 74,1$; $b = 1,6$; $c = 24,3$):

$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
54,9081	36,0382	5,9049	
	2,3712	0,7776	

Aus theoretischen Werten berechnet (vgl. Vers. 47, Ergebnis):

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
54,9081	1,1856	0,3888
1,1856	36,0126	0,0064
<u>0,0064</u>	0,0128	<u>5,9049</u>
56,1001	<u>0,3888</u>	6,3001
	37,5998	

Experimentell bestimmtes Isotopenverhältnis (massenspektrometrisch)

$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{59}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
53,2	2,4	36,6	1,4	6,3

Aus experimentellen Werten berechnet:

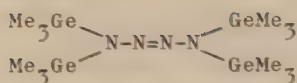
$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
53,2	1,2	0,7
1,2	36,576	0,006
<u>0,006</u>	0,012	<u>6,3</u>
54,406	<u>0,7</u>	7,006
	38,488	

Experimentell bestimmtes Isotopenverh.:

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
55,6	37,5	6,9

- 2) a) Das Isotopenverhältnis des bei der Thermolyse von Tetrakis-(trimethylgermyl)tetrazen entstandenen Stickstoffs berechnet sich für den Fall, daß nur "End"-Stickstoff entsteht, wie folgt:

Edukt



hat dieselbe Isotopenverteilung
wie das $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (s.oben).

gebildeter N_2

Aus theoretischen Werten be-
rechnet (vgl.Vers.47, Ergebnis)

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
54,9081	1,1856	18,0063
1,1856	0,0128	0,3888
<u>18,0063</u>	<u>0,0128</u>	<u>5,9049</u>
74,1000	<u>0,3888</u>	24,3000
	1,6000	

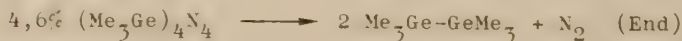
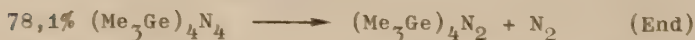
Aus experimentellen Werten be-
rechnet:

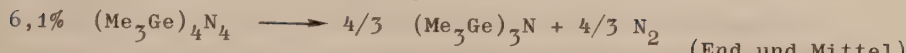
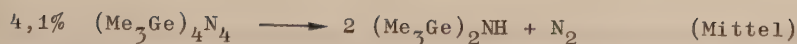
$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
53,2	1,2	18,3
1,2	0,024	0,7
<u>18,3</u>	<u>0,7</u>	<u>6,3</u>
72,7	1,924	25,3

Experimentell bestimmtes Iso-
topenverhältnis:

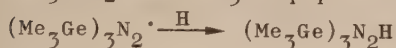
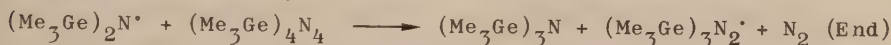
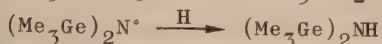
$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
70,6	6,0	23,3

- b) Neben der Hauptzerfallsreaktion des Tetrakis(trimethylgermyl)-
tetrazens, die nur "End"-Stickstoff liefert, laufen noch Ne-
benreaktionen ab, die teils "End"- teils "mittleren" Stickstoff
liefern (vgl. Doktorarbeit H.Bayer, München 1978).

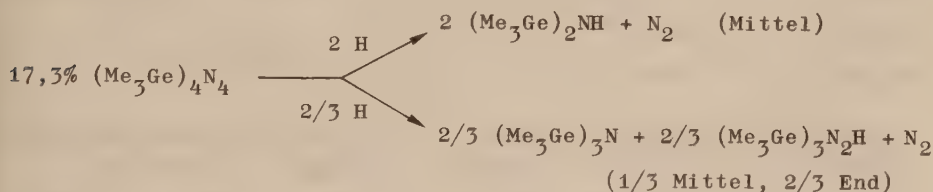




Die drei letzten Reaktionen können nach folgendem Mechanismus ablaufen:



Zusammengefaßt ergibt sich:



Nach diesen Zerfallsreaktionen setzt sich der gebildete Stickstoff zu ca. 10% aus "mittlerem" und zu ca. 90% aus "End"-Stickstoff zusammen.

Hiervon ausgehend berechnet sich das Isotopenverhältnis für den gebildeten Stickstoff:

Aus experimentellen Werten berechnet:

	$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
90% End	65,43	1,73	22,77
10% Mittel	5,44	3,85	0,70
	<u>70,87</u>	<u>5,58</u>	<u>23,47</u>

Diese Werte stimmen gut mit den experimentell bestimmten überein.

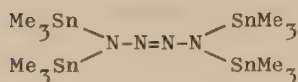
- 3) Das Isotopenverhältnis des bei der Thermolyse von Tetrazen entstandenen Stickstoffs berechnet sich für den Fall, daß nur "End"-Stickstoff entsteht, wie für das $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{N}_4$ (s.oben):

Experimentell bestimmtes Isotopenverhältnis:

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
73,9	2,7	23,4

- 4)a) Das Isotopenverhältnis des bei der Thermolyse von Tetrakis-(trimethylstannyl)tetrazen entstandenen Stickstoffs berechnet sich für den Fall, daß nur "mittlerer" Stickstoff entsteht, wie folgt:

Edukt



Gebildeter N_2

Theoretisch berechnetes Isotopenverhältnis (a=73,3; b=2,4; c=24,3):

$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{59}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
53,7289		35,6722		5,9049
	3,5184		1,1664	

Aus theoretischen Werten berechnet (vgl.Vers.47):

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
53,7289	1,7592	0,0121
1,7592	35,6238	0,5832
<u>0,0121</u>	<u>0,0242</u>	<u>5,9049</u>
55,5002	<u>0,5832</u>	6,5002
	37,9904	

Experimentell bestimmtes Isotopenverhältnis (massenspekt.):

$^{56}\text{N}_4$	$^{57}\text{N}_4$	$^{58}\text{N}_4$	$^{59}\text{N}_4$	$^{60}\text{N}_4$
53,9	2,9	36,8	0,6	5,8

Aus experimentellen Werten berechnet:

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
53,9	1,45	0,3
1,45	36,76	0,01
<u>0,01</u>	<u>0,02</u>	<u>5,8</u>
55,36	<u>0,3</u>	6,11
	38,53	

- b) Für den Fall, daß nur "End"-Stickstoff entsteht, berechnet sich:

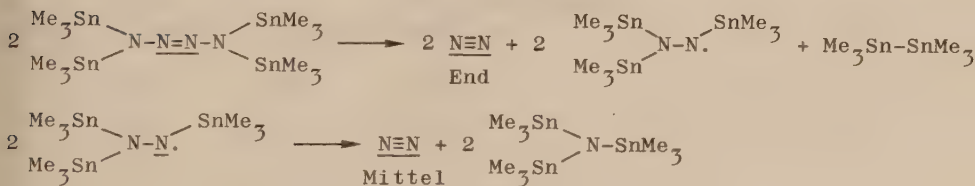
Aus theoretischen Werten berechnet (vgl. Vers. 47):

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
53,7289	1,7592	17,8119
1,7592	0,0242	0,5822
<u>17,8119</u>	0,0242	<u>5,9049</u>
73,3000	<u>0,5822</u>	24,2990
	2,3898	

Aus experimentellen Werten berechnet:

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
53,9	1,45	18,38
1,45	0,024	0,3
<u>18,38</u>	0,024	<u>5,8</u>
73,73	<u>0,3</u>	24,48
	1,798	

- c) Für den Fall, daß das $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{N}_4$ nur nach folgendem Mechanismus zerfällt, berechnet sich:



Aus theoretischen Werten berechnet:

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
67,3667	14,2603	18,3657

Aus experimentellen Werten berechnet:

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
67,60	14,04	18,36

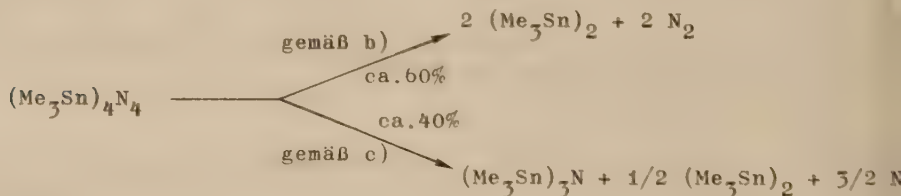
Experimentell bestimmtes Isotopenverhältnis
(Mittelwert):

$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
73,1	5,5	21,4

Das experimentell bestimmte Isotopenverhältnis (Mittelwerte) steht am besten im Einklang mit den berechneten Werten für Zerfallsreaktionen, bei denen ca. 11% "mittlerer" und 89% "End"-Stickstoff entsteht.

	$^{28}\text{N}_2$	$^{29}\text{N}_2$	$^{30}\text{N}_2$
89% End:	65,61	1,60	21,78
11% Mittel:	6,09	4,24	0,67
	71,70%	5,84%	22,45%

Demnach ergibt sich für die beiden Zerfallsreaktionen (vgl. H.Bayer, Dissertation in Vorbereitung):

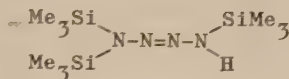


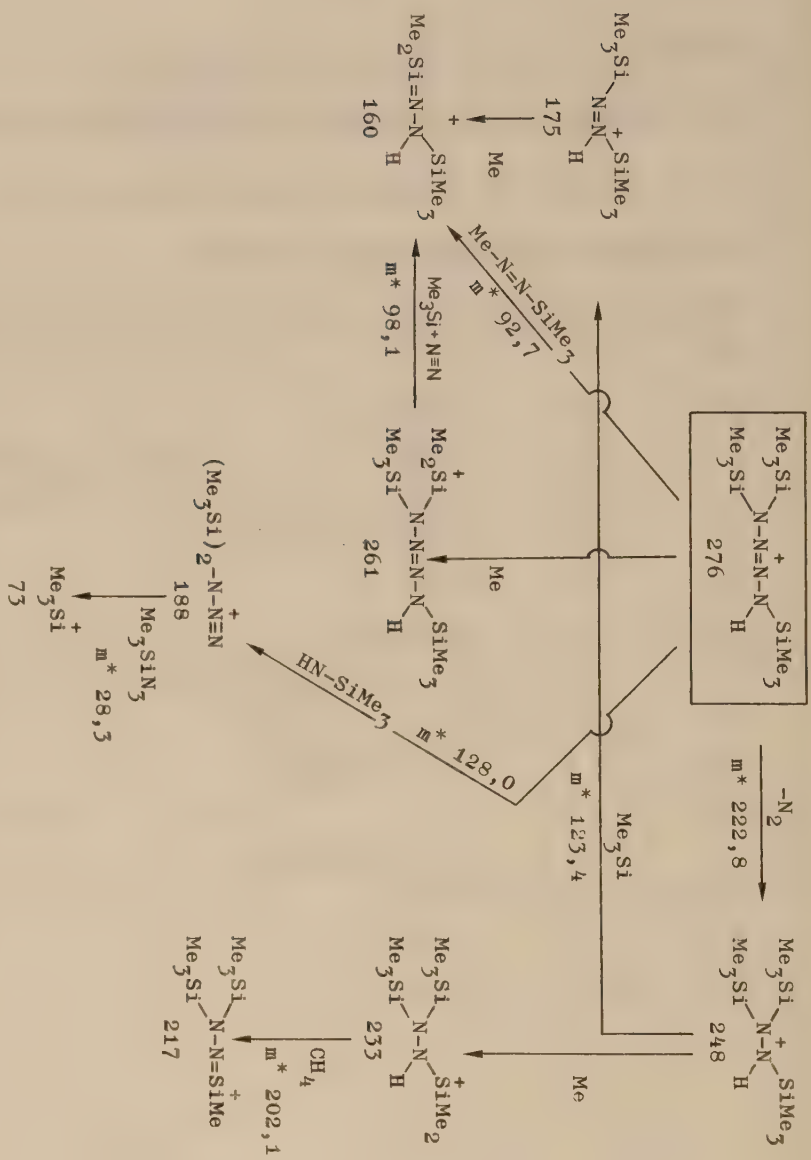
D. Anhang

Massenspektren einiger vorstehend dargestellter Tetrazene

1. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ (siehe W.Baumeister)³⁹⁾
2. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}_4\text{H}$ (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
276	0,8	M^+
261	2,7	$(\text{M}-\text{Me})^+$
248	2,9	$(\text{M}-\text{N}_2)^+$
233	1,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}(\text{SiMe}_2)^+$
217	1,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{H}(\text{SiMe})^+$
188	0,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_3^+$
175	1,7	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+\text{H}$
160	4,4	$(\text{Me}_2\text{Si})\text{N}_2^+\text{H}(\text{SiMe}_3)$
146	10,0	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si}^+)\text{NH}$
130	8,2	$\text{MeSi}^+=\text{N}-\text{SiMe}_3$
118	2,7	-
116	2,0	$\text{MeSi}-\text{NH}(\text{SiMe}_2)^+$
115	0,9	$\text{Me}_3\text{SiN}_3^+$
100	3,9	$\text{Me}_2\text{SiN}_3^+$
73	100	Me_3Si^+

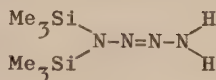




Mögliche Zerfallschritte von $(\text{Me}_3\text{Si})_5\text{N}_4\text{H}$

3. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}_2$ (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
204	1,0	M^+
189	2,2	$(\text{M}-\text{Me})^+$
188	1,1	$(\text{M}-\text{NH}_2)^+$
176	0,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+\text{H}_2$
175	1,0	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+\text{H}$
146	1,8	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si}^+)\text{NH}$
130	3,8	$\text{MeSi}=\text{N}-\text{Si}^+\text{Me}_3$
115	0,4	$\text{Me}_3\text{SiN}_3^+$
100	3,8	$\text{Me}_2\text{SiN}_3^+$
73	100	Me_3Si^+

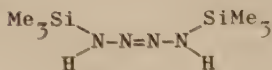


Metastabile Peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritte	elim. Neutralt.
175,1	175,1	$204^+ - 15 \longrightarrow 189^+$	Me
150,1	150,12	$204^+ - 29 \longrightarrow 175^+$	(N_2+H)
146,4	146,28	$175^+ - 15 \longrightarrow 160^+$	Me
28,4	28,34	$188^+ - 115 \longrightarrow 73^+$	Me_3SiN_3

4. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})\text{HN}_4\text{H}(\text{SiMe}_3)$ (70 eV):

m/e	rel.Int.	Ion
204	14,0	M^+
189	5,2	$(\text{M}-\text{Me})^+$
175	34,6	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+\text{H}$
146	4,3	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si}^+)\text{NH}$
130	3,0	$\text{MeSi}^+=\text{N}-\text{SiMe}_3$
115	1,8	$\text{Me}_3\text{SiN}^+\text{N}_3$
100	3,5	$\text{Me}_2\text{SiN}^+\text{N}_3$
74	39,0	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{NH}_2^+$?
73	100	Me_3Si^+

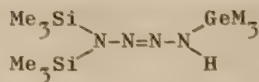


Metastabile Peaks:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritte	elim. Neutralt.
175,5	175,10	$204^+ - 15 \longrightarrow 189^+$	Me
150,3	150,12	$204^+ - 29 \longrightarrow 175^+$	(N_2+H)

5. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4\text{H}(\text{GeMe}_3)$ (70 eV):

m/e*	rel.Int.	Ion
322	0,5	M^+
307	1,2	$(\text{M}-\text{Me})^+$
294	1,4	$(\text{M}-\text{N}_2)^+$
278	0,5	
221	1,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+\text{H}(\text{GeMe}_3)$
206	2,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+(\text{GeMe}_3)$
175	2,4	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+\text{H}$
160	3,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^+$
146	4,8	$(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_2\text{Si}^+)\text{NH}$
119	8,6	Me_3Ge^+
100	1,9	$\text{Me}_2\text{SiN}^+\text{N}_3$
73	100	Me_3Si^+

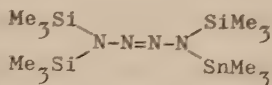


Metastabile Peaks:

m [*] gef.	m [*] ber.	mögl. Zerfallsschritte	elim. Neutralt.
268 (breit)	268,34	322 ⁺ - 28 → 294 ⁺	N ₂
* bezogen auf ⁷⁴ Ge			

6. Massenspektrum von (Me₃Si)₂N₂(SiMe₃)(SnMe₃) (70 eV)

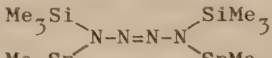
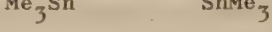
m/e [*]	rel. Int.	Ion
440	0,6	M ⁺
425	0,9	(M-Me) ⁺
412	0,3	(M-N ₂) ⁺
339	3,5	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ ⁺ (SnMe ₃)
324	1,1	(Me ₃ Si)(Me ₂ Si ⁺)N ₂ (SnMe ₃)
239	6,1	
174	36,9	(Me ₃ Si) ₂ N ₂ ⁺
165	15,4	Me ₃ Sn ⁺
150	3,0	Me ₂ Sn ⁺
135	9,2	MeSn ⁺
73	100	Me ₃ Si ⁺



Metastabile Peaks:

m [*] gef.	m [*] ber.	mögl. Zerfallsschritte	elim. Neutralt.
386,2	385,78	440 ⁺ - 28 → 412 ⁺	N ₂
261 (breit)	261,18	440 ⁺ - 101 → 339 ⁺	(N ₂ + SiMe ₃)
89,2	89,31	339 ⁺ - 165 → 174 ⁺	Me ₃ Sn
* bezogen auf ¹²⁰ Sn			

7. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Sn})\text{N}_4(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ (70 eV)

m/e^*	rel.Int.	Ion
530	0,6	M^+
515	0,7	$(\text{M}-\text{Me})^+$
429	3,4	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}_2^+(\text{SnMe}_3)_2$ 
339	0,9	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+(\text{SnMe}_3)$ 
281	0,1	
266	0,9	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}_2^+(\text{SnMe}_3)$
238	0,7	$\text{Me}_3\text{Si}^+-\text{SnMe}_3$
223	3,4	$\text{Me}_2\text{Si}^+-\text{SnMe}_3$
165	5,4	Me_3Sn^+
150	7,9	Me_2Sn^+
135	3,5	MeSn^+
120	0,5	Sn^+
101	4,3	$\text{Me}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2^+$
73	100	Me_3Si^+

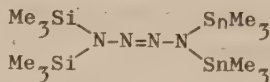
Metastabile Peaks:

m^* gef.	m^* ber.	mögl. Zerfallsschritte	elim. Neutralt.
347(breit)	347,24	$530^+ - 101 \longrightarrow 429^+$	$(\text{N}_2 + \text{SiMe}_3)$
215(breit)	216,83	$530^+ - 193 \longrightarrow 337^+$	$(\text{N}_2 + \text{SnMe}_3)$
209	208,72	$339^+ - 73 \longrightarrow 266^+$	Me_3Si

* bezogen auf ^{120}Sn

8. Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_4(\text{SnMe}_3)_2$ (70 eV)

m/e*	rel.Int.	Ion
530	0,2	M^+
515	0,6	$(\text{M}-\text{Me})^+$
502	0,3	$(\text{M}-\text{N}_2)^+$
429	0,1	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}_2^+(\text{SnMe}_3)_2$
339	1,2	$(\text{Me}_3\text{Si})_2^+(\text{SnMe}_3)$
324	1,5	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+(\text{SnMe}_2)$
174	10,3	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2^+$
165	46,8	Me_3Sn^+
150	3,1	Me_2Sn^+
135	1,7	MeSn^+
101	1,5	$\text{Me}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_2^+$
100	0,9	$\text{Me}_2\text{Si}^+\text{N}_3$
73	100	Me_3Si^+



Metastabile Peaks:

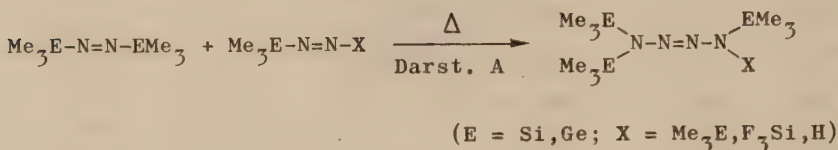
m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritte	elim. Neutralt.
475(breit)	475,47	$530^+ - 28 \longrightarrow 502^+$	N_2
90(breit)	89,31	$339^+ - 165 \longrightarrow 174^+$	Me_3Sn

* bezogen auf ^{120}Sn

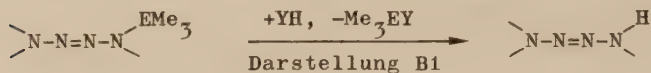
E. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Tetrazene

Die bisher bekannten Methoden zur Synthese organischer Tetrazene eignen sich nicht zur Darstellung von mit Silyl-, Germyl- und Stannylgruppen substituierten Tetrazenen. In der thermisch erfolgenden Dimerisierung von silylierten und germylierten Diiminen wurde ein Weg zum Aufbau des Tetrazengerüsts gefunden.



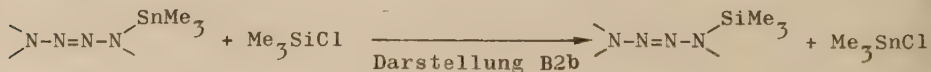
Durch Umwandlung der auf diesem Weg dargestellten Tetrazene wurden weitere Tetrazene zugänglich. Die Umwandlung silylierter und germylierter Tetrazene kann durch Protolyse mit protonenaktiven Verbindungen unter Me₃E/H-Austausch erfolgen:



Darüber hinaus lassen sich teilsilylierte bzw. -germylierte Tetrazene gemäß

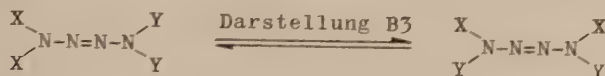


umwandeln. Stannylgruppen konnten durch Silylgruppen nach



ausgetauscht werden.

Schließlich ergab sich durch den bei höheren Temperaturen erfolgenden innermolekularen Ligandenaustausch ein Darstellungsverfahren für silylierte und germylierte Tetrazene.



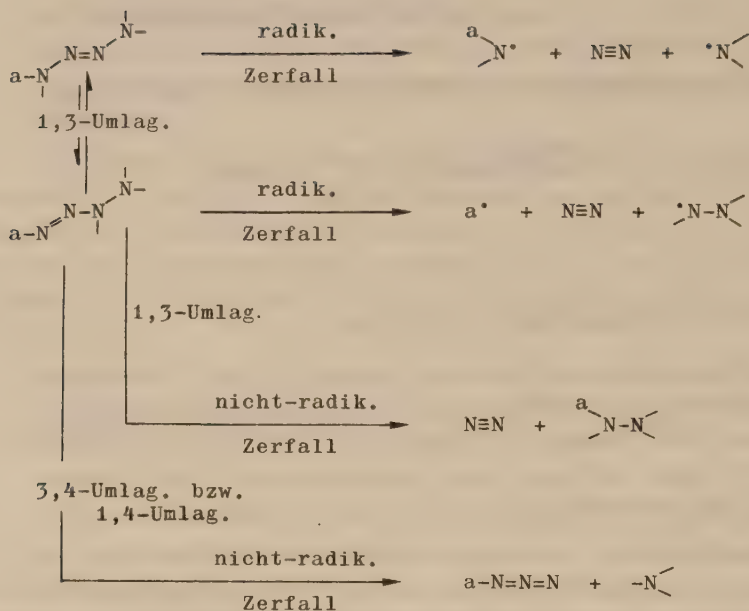
2. Struktur der dargestellten Tetrazene

Die Röntgenstrukturanalyse wies $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}_4$ als trans-konfiguriertes 2-Tetrazen (Symmetrie C_{2h}) aus. Darstellungswege, spektroskopische (^1H -NMR, IR, Raman) und chemische Eigenschaften sprechen auch im Falle aller anderen dargestellten Tetrazene für eine 2-Tetrazenkonstitution und trans-Konfiguration.

IR- und Ramanspektren sprechen weiterhin für das Vorliegen von Rotameren bei verschiedenen Tetrazenen. Die Rotationsbarriere dürfte aber klein sein (< 5 kcal/mol). Ein Substituentenaustausch läßt sich bei höheren Temperaturen im Falle der voll- und teilsubstituierten Silyl- und Germyltetrazene beobachten.

3. Thermolyse der dargestellten Tetrazene

Neben dem bei organischen 2-Tetrazenen beobachteten "radikalischen" Zerfall müssen im Falle der silylierten, germylierten und stannylierten Tetrazene zusätzlich noch andere Thermolysewege diskutiert werden. Sie wickeln sich im Zuge der Folge von zwei 1,3- bzw. von 1,3- und 3,4-Gruppenwanderungen "radikalisch" oder "nicht-radikalisch" ab:



Sterische, elektronische und noch unbekannte Gründe führen bei den einzelnen Tetrazenen zur Bevorzugung eines bzw. mehrerer Thermolysewege. Zusätzlich spielt bei den Wasserstoffsubstituierten Tetrazenen (wie auch bei Tetrazen selbst) Basenkatalyse eine Rolle.

Der Mechanismus des thermischen Zerfalls konnte für einige Tetrazene durch Untersuchungen mit ^{15}N -Markierung erhellt werden.

F. Literaturverzeichnis

- 1) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, Angew.Chem. 80, 47(1970).
- 2) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, Chem.Ber. 105, 63(1972).
- 3) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. (10)2 S.828
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1967.
- 4) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. (10)3 S.733
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- 5) H.Bock, Z.Naturforsch. 17b, 423(1962).
- 6) U.Wannagat und C.Krüger, Z.Anorg.Allg.Chem. 326, 288(1964).
- 7) N.Wiberg, S.K.Vasisht und G.Fischer, Angew.Chem. 88, 257(1976).
- 8) N.Wiberg und H.Bayer, unveröffentlicht.
- 9) N.Wiberg und W.Uhlenbrock, J.Organomet.Chem. 70, 239(1974).
- 10) N.Wiberg, H. Bayer und H.Bachhuber, Angew.Chem. 87, 202(1975).
- 11) N.Wiberg und S.K.Vasisht, unveröffentlicht.
- 12) N.Wiberg, S.K.Vasisht und H.Bayer, unveröffentlicht.
- 13) M.Veith, Acta Cris. B31, 678(1975).
- 14) H.Zollinger, Diazo and Azochemistry, Interscience Publishers,
Inc., New York, N.Y., 1961. p.57.
- 15) a. G.T.Armstrong und S.Marantz, J.chem.Phys. 38, 169(1963).
b. C.H.Chang, R.F.Poster und S.H.Bauer, J.Am.Chem.Soc. 92
5313(1970).
- 16) J.Kroner, N.Wiberg und H.Bayer, Angew.Chem. 87, 203(1975).
- 17) H.Kessler, Angew.Chem. 82, 237(1970).
- 18) N.Wiberg und H.J.Pracht, Chem.Ber. 105, 1399(1972).
- 19) M.H.Akthar, R.S.McDaniel, M.Feser und A.C.Oehlschlager,
Tetrahedron (London) 24, 3899(1968).
- 20) N.Wiberg und H.J.Pracht, Chem.Ber. 105, 1392(1972).
- 21) Advances in organomet.Chem. 16, 33(1977).
- 22) R.B.Larrabee, J.Organomet.Chem. 74, 313-364(1974).
- 23) A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetik und Mechanismus homogener
chemischer Reaktionen" Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 24) B.G.Govenlock, P.P.Jones und D.R.Snelling, Canad.J.Chem. 41,
1911(1963).
- 25) J.C.Baldwin, M.F.Lappert, J.B.Pedley und J.S.Paland,
J.Chem.Soc. (Dalton) 1943(1972).
- 26) F.Monzel, Dissertation, Universität München 1978.

- 27) D.Dows, E.Whittle und G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 23, 1475(1955).
- 28) N.Wiberg und H.Bayer, unveröffentlicht.
- 29) F.Sommer und H.Pincas, Ber.Deut.Chem.Ges. 48, 1963(1915)
- 30) A.Kurtenacker und J.Wagner, Z.Anorg.Allg.Chem. 120, 261(1922).
- 31) R.O.Sauer, J.Am.Chem.Soc. 68, 483(1946).
- 32) U.Wannagat, F.Höfler und H.Bürger, Monatsh.Chem. 96, 2038(1965).
- 33) U.Wannagat und H.Niederprüm, Z.Anorg.Allg.Chem. 310, 32(1961)
und Angew.Chem. 71, 574(1959).
- 34) N.Wiberg, W.-Ch.Joo und W.Uhlenbrock, Angew.Chem. 80, 661(1968).
- 35) J.Goubeau und J.Jiménez-Barbera, Z.Anorg.Allg.Chem. 303 217(1960)
- 36) W.Uhlenbrock, Dissertation, Universität München 1971.
- 37) a. B.Neruda, Dissertation, Universität München 1967.
b. H.Bürger, Monatsh.Chem. 96, 1710(1965).
- 38) R.O.Sauer, J.Am.Chem.Soc. 66, 1707(1944).
- 39) W.Baumeister, Dissertation, Universität München 1971.
- 40) N.Wiberg, E.Weinberg und W.-Ch.Joo, Chem.Ber. 107, 1764(1974).
- 41) U.Wannagat und H.Niederprüm, Chem.Ber. 94, 1540(1961).
- 42) C.H.Yoder und W.C.Copenhofer, J.Am.Chem.Soc. 96, 4283(1974).
- 43) A.W.Jarvie und A.D.Lewis, J.Chem.Soc. (1963)1073.
- 44) G.T.A.Chandra und M.F.Lappert, Chem.Comm. 1967, 116.
- 45) C.M.Wright und E.L.Muettterties, Inorg.Synth., 10, 137(1967).
- 46) W.Neumann, "Die organische Chemie des Zinns", F.Enke-Verlag 1967.
- 47) A.Pinkus und A.Juliard, J.Chim.phys., 24, 376(1927).
- 48) E.Weinberg, Dissertation, Universität München 1973.
- 49) Gavick, Trans.Faraday Soc. 23, 561(1927).
- 50) B.O.Pray, L.H.Sommer und G.M.Goldberg, J.Am.Chem.Soc. 70,
433(1948).
- 51) J.Lorberth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 11, 111(1968).
- 52) J.Satgé und M.Baudet, Compt.Rend. 263c, 435(1966).
- 53) I.Rindisch und M.Schmidt, J.Organomet.Chem. 1, 493(1964).
- 54) M.Veith, Dissertation, Universität München 1971.
- 55) O.Scherer und M.Schmidt, Angew.Chem. 75, 642(1963).

Lebenslauf

René Meyers

geb. am 9. Oktober 1944 in Luxemburg

Eltern: Lucien Meyers, Landwirt

Félicie Meyers, geb. Sinner

1970 verheiratet mit Marie-Thérèse Meyers, geb. Clees

1973 Geburt der Tochter Claude

1975 Geburt des Sohnes Jean-Paul

1950 - 1957 Volksschule in Beidweiler/Luxemburg

1957 - 1963 Gymnasium in Luxemburg (Lycée de Garçons)

Juni 1963 Abitur

1963 - 1964 Cours universitaires in Luxemburg

1964 - 1972 Studium der Chemie an der Universität München

April 1968 Diplom-Vorprüfung

Okt. 1970 Diplom-Hauptprüfung

Jan. 1971 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie
bis der Universität München unter Anleitung von

März 1972 Prof. Dr. N. Wiberg

März 1972 Doktorarbeit am selben Institut
bis unter Leitung

Dez. 1976 von Prof. Dr. N. Wiberg

